

1850. ANNALEN *No.* 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND LXXIX.

*I. Ueber telegraphische Leitungen und Apparate;
von Werner Siemens.*

(Der physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 18. Jan. 1850 mitgetheilt).

Die Störungen und gänzlichen Unterbrechungen des Dienstes, die bei den elektrischen Telegraphen, namentlich auf längeren Linien, bisher so häufig eintraten, finden größtentheils ihren Grund in Schwankungen der Stärke und Dauer der die telegraphischen Apparate in Bewegung setzenden elektrischen Ströme, die durch die langen, störenden Einflüssen aller Art Preis gegebenen, Leitungsdrähte veranlaßt werden. Es boten sich zwei Wege um diese Störungen zu beseitigen und der elektrischen Thelegraphie dadurch den Grad von Sicherheit, Schnelligkeit und steter Schlagfertigkeit zu geben, deren sie bedarf, wenn sie die allgemeine Verbreitung und Anwendung gewinnen und die Dienste leisten soll, welche man bisher vergeblich von ihr erwartete. Der erste Weg besteht darin, die Leitung zu vervollkommen und sie den störenden Einflüssen aller Art, denen sie ausgesetzt ist, möglichst zu entziehen; der zweite dagegen darin, den telegraphischen Apparaten eine derartige Einrichtung zu geben, daß sie einen möglichst großen Grad von Ungleichmäßigkeit der sie bewegenden Ströme ertragen können, ohne dadurch in Unordnung zu kommen.

Gegenstand dieses ersten Aufsatzes ist der erste, die Leitungen betreffende, Theil der Aufgabe.

Ich werde zuerst versuchen die Gründe der Störungen, welche man bei den, mit alleiniger Ausnahme der neueren preussischen, Telegraphenanlagen, bisher ausschließlic

gewendeten überirdischen Leitungen so häufig zu beobachten Gelegenheit hat, in kurzer Uebersicht zusammen zu stellen und zugleich die Mittel anführen, die neuerdings mit einigem Erfolg zu ihrer Beseitigung in Anwendung gekommen sind.

Die unvollkommene Isolation der Leitungsdrähte war bis auf neuere Zeit ein hauptsächliches Hinderniß einer sicheren und directen telegraphischen Verbindung der Endpunkte langer Linien. Bei feuchter Witterung bilden die den Draht tragenden Pfosten eine leitende Verbindung desselben mit dem Erdboden. Bilden mithin Draht und Erde den Schließungskreis einer Säule, so tritt jeder feuchte Pfosten als Nebenschließung derselben auf, und bewirkt eine Verstärkung des Stromes in dem der Säule näher liegenden und eine Schwächung desselben in dem entfernteren Theile des Leitungsdrahts. Die hierdurch bewirkte, bei schlecht isolirten Leitungen schon bei wenig Meilen langen Linien oft sehr beträchtliche, Ungleichheit der Stromstärke an den beiden Enden des Leitungsdrahtes und in den dort eingeschalteten Spiralen der Elektromagnete, würde wenig schädlich seyn, wenn sie constant bliebe. Da sie aber durchaus abhängig von der Witterung an den verschiedenen Punkten der Leitung, mithin stets veränderlich ist, so veranlaßt sie stete Störungen der Angaben und des regelmäßigen Ganges der telegraphischen Apparate. Bei rotirenden Telegraphen sucht man diese veränderliche Ungleichheit der Stromstärke in den Spiraldrähten der correspondirenden Apparate durch Vertheilung der wirkenden Säule zu vermindern. Wenn dieser Zweck hierdurch auch theilweise erreicht wird, so entsteht dadurch dagegen der, für alle bisherigen Telegraphen noch größere, Uebelstand, daß die Unterbrechung der Kette an einem Ende der Leitung nicht die vollständige Unterbrechung des Stromes in dem Spiraldrahte des am anderen Ende derselben befindlichen Telegraphen zur Folge hat, da der dort befindliche Theil der Säule durch die vorhandenen Nebenschließungen geschlossen bleibt.

Die früher benutzten Isolationsmittel durch welche man den Draht von den feuchten Stangen zu isoliren suchte, wie Glas- oder Porcellanringe, durch welche er gezogen wurde, Umwickeln des Drahts an den Berührungsstellen mit Kautschuck etc., Anbringung eines schützenden Daches auf den Stangen, konnten nur unvollkommene Dienste leisten, da die leitende Verbindung des Drahts mit der Erde bei Regenwetter über das naßwerdende Isolationsmittel hinweg hergestellt war. Die neuerdings angewandten Trichter von Glas, Porcellan oder Steingut erfüllen dagegen den Zweck der Isolation in sehr vollkommenem Grade. Bei der von mir im Winter des v. J. ausgeführten, 42 Meilen langen überirdischen Leitung zwischen Eisenach und Frankfurt a. M. über Kassel, wurden oben geschlossene Porcellantrichter angewendet, die auf eiserne Stangen so aufgekittet wurden, daß die Glocke nach unten gerichtet war. Die eiserne Stange wurde an das obere Ende der hölzernen Pfosten geschraubt und der Draht an der äußeren Fläche des Trichters, durch Umwinden um den oberen dünnen Theil desselben, befestigt. Die innere Fläche des Trichters bildet hier die stets trocken bleibende isolirende Schicht zwischen dem Draht und der Stange. Die Isolation dieser Leitung war selbst bei dem ungünstigsten Wetter (feuchtem Schneefall) noch so vollständig, daß bei dem benutzten wenig empfindlichen Galvanometer mit einfacher Nadel kein Strom wahrzunehmen war, wenn an dem einen Ende der Leitung eine Säule von 8 Daniell'schen Elementen und das Galvanometer zwischen Leitungsdraht und Erde eingeschaltet und das andere Ende des Leitungsdrahts isolirt war.

Je vollkommener aber die Isolation überirdischer Leitungen hergestellt ist, desto störender treten die Einflüsse der atmosphärischen Elektricität auf. Diese Erscheinung erklärt sich dadurch, daß bei unvollkommen isolirten Leitungen die dem Drahte durch die geladenen ihn umgebenden Luftschichten, oder durch die vertheilende Wirkung der sich demselben nähernden oder von ihm entfernenden

Wolken, mitgetheilten Ladungen sich durch die vorhandenen Nebenschließungen ausgleichen können, ohne ihren Weg durch die Spiralen der Magnete der an den Enden der telegraphischen Leitung befindlichen Instrumente zu nehmen, daß ferner diese Ladungs- und Entladungsströme bei unvollkommen isolirten Leitungen auch während der Unterbrechung der Kette an einem oder an beiden Enden der Leitung ihren Fortgang haben, während bei vollkommener Isolirung sich während der Unterbrechung freie Elektrizität im Drahte ansammelt, welche darauf beim Schließen der Kette ihren Weg durch die Magnetspiralen zur Erde nimmt und hierdurch den regelmäßigen Strom der Säule am einen Ende schwächt, am anderen dagegen verstärkt. In gebirgigen Gegenden ist namentlich die freie Elektrizität der Luft eine Quelle steter Störungen.

Bei der oben erwähnten Leitung, zwischen Eisenach und Kassel, welche der Eisenbahn folgend aus dem Werra- ins Fulda-Thal übergeht, deren Wasserscheide gleichzeitig die Wasserscheide für die dortige Gegend bildet, zeigt ein, ohne Batterie in die Leitung eingeschaltetes, Galvanometer fast zu jeder Zeit ziemlich heftige Ströme von veränderlicher Stärke und Richtung an, die im Sommer, während der Mittagszeit, häufig so heftig und veränderlich werden, daß der Dienst der Linie auf mehrere Stunden dadurch unterbrochen wird. Sind beide Enden des Leitungsdrahts isolirt, so zeigt er immer eine beträchtliche Ladung freier Elektrizität. Diese Ladungen werden noch bedeutend stärker, wenn an einer Stelle der Leitung Regen oder Schnee fällt. Namentlich im letzteren Falle ist die Ladung des Drahts so stark, daß man demselben Funken von 1 bis 2 ^{mm} Länge entziehen kann, die dann in schneller Reihenfolge hinter einander überspringen und jedesmal den Anker des Elektromagnets zur Anziehung bringen. Noch intensiver sind die in den Drähten durch Gewitterwolken erzeugten Ströme. In den Sommermonaten hört in der Regel bei längeren Linien der regelmäßige Gang der correspondirenden Apparate schon auf, wenn sich Gewitterwolken am Himmel zeigen. Auch

diese Erscheinungen sind in bergigen Gegenden viel heftiger wie in der Ebene. Besonders auffallend stark sind die bei Entladungen der Wolken auch in kurzen Leitungen sich zeigenden Ströme. Dieselben scheinen nicht durch Freiwerden der durch die Wolken im Draht durch Vertheilung angesammelten Elektricität erklärt werden zu können, da selbst dann, wann das Gewitter schon mehrere Meilen weit von der Drahtleitung entfernt ist, noch bei jedem Blitze ein sehr heftiger Strom sich zeigt. Es scheint ein Theil des durch die Entladung im Erdboden selbst hervorgerufenen Stromes seinen Weg durch den schneller leitenden Draht zu nehmen.

Bei einer längeren überirdischen Leitung vergeht fast kein Sommer, ohne dafs der Blitz in sie einschlägt, die Instrumente beschädigt und die Leitung theilweise zerstört. Bei der oben erwähnten überirdischen Leitung ist mit gutem Erfolge die Verbreitung des in den Leitungsdraht einschlagenden Blitzes dadurch verhindert, dafs von Zeit zu Zeit und namentlich in der Nähe der Endpunkte der Leitung Metallstücke, welche durch die Höhlung der Trichter vor dem Nafswerden geschützt sind, möglichst nahe einander gegenübergestellt wurden. Das eine derselben ward mit dem Leitungsdraht, das andere mit dem Erdboden leitend verbunden. Diese Anordnung bietet der elektrischen Endladung einen kürzeren Weg zur Erde von geringem Widerstande und leitet dadurch den am Draht fortlaufenden Blitz zur Erde ab. Sind die einander genäherten Metallmassen grofs und der Abstand von einander möglichst klein, so dienen sie auch zur Entladung der durch Vertheilung dem Drahte mitgetheilten schwachen Ladungen. Dadurch wird der nachtheilige Einflufs derselben auf den Gang der Apparate vermindert, doch entsteht durch die häufig in schneller Reihenfolge zwischen zwei Punkten überspringenden Funken leicht eine leitende Verbindung der beiden Metallmassen. Es ist daher rathsam bei überirdischen Linien im Freien von Zeit zu Zeit Blitzableiter in oben beschriebener Art, jedoch mit etwas *größerem* Abstände der

beiden Metallmassen von einander, anzubringen, um *heftige* Schläge abzuleiten, und dagegen in den Zimmern große Metallplatten mit möglichst geringem Abstände von einander zu placiren, um die *schwachen* Ladungen des Drahtes unschädlich zu machen. Hr. Professor Meissner in Braunschweig, unter dessen Leitung die dortigen Telegraphen-Anlagen ausgeführt sind, hat diese Mittel ebenfalls mit großem Erfolg in Anwendung gebracht und häufig beobachtet, daß der Gang der in Gebrauch befindlichen Telegraphen ungehindert blieb, während der enge Zwischenraum zwischen den angewendeten Platten durch fortwährend übergehende Funken hell erleuchtet erschien. Wenn sich auch durch die beschriebenen Vorkehrungen der störende Einfluß der atmosphärischen Elektricität beträchtlich vermindern läßt, so läßt er sich doch nie ganz beseitigen. Namentlich werden Gewitter stets vorübergehende Unterbrechungen des Dienstes bei überirdischen Leitungen mit sich führen. Der größte und nicht zu beseitigende Uebelstand der überirdischen Leitungen besteht aber in der, allen äußeren zerstörenden Einflüssen völlig Preis gegebenen, Lage desselben. Bei der oft erwähnten Linie von Eisenach bis Frankfurt a. M. fand längere Zeit fast täglich eine Unterbrechung der Leitung durch Muthwillen, Diebstahl, Zufall oder durch Naturereignisse statt, und nur durch ein starkes, auf der ganzen Linie vertheiltes, Wärtercorps ist es möglich geworden eine ziemliche Regelmäßigkeit des Dienstes durch schnelle Reparatur der vorhandenen Beschädigungen zu erhalten.

Diese Unsicherheit des Dienstes der Telegraphen mit überirdischen Leitungen rief daher schon seit längerer Zeit das allgemeine Bestreben hervor, die Drähte, mit einer isolirenden Masse bekleidet, unter dem Boden fortzuführen. Die ausgedehntesten Versuche in diesem Sinne sind bekanntlich von Jacobi (Annal. Bd. 58, S. 409.) angestellt. Derselbe versuchte zuerst den Draht durch Glasröhren, die mit Kautschuck verbunden wurden, zu isoliren; doch die Röhren zerbrachen und die Verbindung zeigte sich als un-

dicht. Ebenso schlug ein zweiter Versuch, welcher in Bekleidung des Drahtes in seiner ganzen Länge mit Kautschuck bestand, gänzlich fehl, weil die Leitung mit der Zeit die anfänglich vorhandene Isolation größtentheils verlor. Kautschuck ist auch schon deswegen als Isolationsmittel bei Kupferdraht nicht anwendbar, weil dasselbe bei längerer Berührung mit dem Kupfer sich zersetzt und eine leitende Verbindung mit demselben bildet. Die in Preussen zur Anstellung von Versuchen und zu Ermittlungen über elektrische Telegraphen früher bestehende Commission wiederholte unter einigen Modificationen die Jacobi'schen Versuche, ohne ein besseres Resultat zu erzielen. In England und Amerika hat man sich häufig eiserner oder bleierner Röhren bedient, um die eingeschlossenen überspannenen Drähte vor dem Zutritt der Feuchtigkeit zu schützen. Die großen Kosten dieses Verfahrens, so wie die mit der vollkommenen Dichtung dieser Röhren verbundenen Schwierigkeiten, machten es natürlich nur für ganz kurze Leitungen durch Flüsse etc. anwendbar. Es zeigte sich ferner, daß die den Draht eng umschließenden Bleiröhren häufig nach Verlauf einiger Zeit mit demselben in Berührung kamen. Wahrscheinlich war die ungleiche Ausdehnung von Blei und Kupfer, bei Temperaturveränderung, die Veranlassung dieser Erscheinung.

Es schien in der That, als seyen die Schwierigkeiten, welche sich der Isolation der ganzen Oberfläche der Drähte entgegenstellten, ohne übermäßige Kosten nicht zu lösen, als ein bisher nicht bekanntes Material, die Guttapercha, auftauchte. Ich erhielt die ersten Proben dieser Masse im Herbst 1846, während ich gerade ebenfalls mit Versuchen über unterirdische Leitungen beschäftigt war und dehnte dieselben sogleich auf dasselbe aus. Es ergab sich, daß auch die dünnsten Blättchen der entwässerten Masse eine für den vorliegenden Zweck hinreichende Isolationsfähigkeit besaßen. Da nun ferner durch die Eigenschaft der Guttapercha, bei mäßiger Erwärmung plastisch zu werden und an einander zu kleben, auch die Schwierigkeit der

dichten Verbindung der einzelnen Theile der Umhüllung beseitigt erschien, so gewann ich bald die Ueberzeugung, daß dies Material zur Lösung des vorliegenden technischen Problems geeignet sey. Ich setzte mich daher mit dem Hrn. Pruckner, Mitbesitzer der hiesigen Guttapercha- und Gummiwaaren-Fabrik von L. Fonrobert u. Pruckner, in Verbindung und stellte in Gemeinschaft mit demselben weitere Versuche an. Das günstige Resultat derselben veranlaßte mich bei der schon genannten Commission die Anstellung umfassender Versuche in diesem Sinne zu beantragen. Sie ging darauf ein und beauftragte mich mit der Leitung der Arbeiten zur Ausführung einer Versuchsleitung von einer Meile Länge. Im Herbst 1847 war dieselbe vollendet. Die Isolation des Drahtes erwies sich, trotz der noch mangelhaften Methode welche zur Bekleidung desselben mit der Guttapercha angewendet war, schon so ausreichend, daß die Verlängerung der Leitung bis auf die Länge von 2½ Meilen (von Berlin bis Gr. Beeren) beschlossen ward. Im Frühjahr 1848 war auch diese Arbeit vollendet, und die Leitung ward nun zur telegraphischen Correspondenz zwischen den genannten Orten benutzt. Die Bekleidung der Drähte geschah in der Fabrik der Hrn. Fonrobert und Pruckner. Es ward hiezu reine, durch erhitze Walzen vollständig entwässerte, Guttapercha verwendet. Die erwärmte Masse ward durch gekahlte Walzen um den Draht geprefst. Die vorhandenen Isolationsfehler wurden mit Hilfe eines Neef'schen Inductors aufgesucht und durch Beklebung mit erwärmten Guttapercha-Bändern ausgebessert. Darauf ward die Isolation eines jeden Drahtes, von etwa 700' Länge, mittelst eines äußerst empfindlichen Galvanometers geprüft und derselbe nur dann zur weiteren Verwendung genommen, wenn das zwischen dem Draht und das ihn umgebende Wasser mit einer Säule von 8 Daniell'schen Elementen eingeschaltete Galvanometer keine Spur von Ablenkung zeigte. Zu größserer Sicherheit ward der Draht beim Einlegen in den 2' tiefen Graben auf dem Planum der Eisenbahn noch mit einer Mischung

von Marineleim, Steinkohlentheer und Colophonium überzogen. Die Drahtenden wurden mit Zinn zusammengelöthet und die Löthstellen durch Umkleben mit erwärmten Guttapercha-Platten ebenfalls isolirt. Der zweite Ueberzug des Drahtes schien nöthig, weil Versuche gezeigt hatten, daß die reine Guttapercha bei längerem Liegen im Wasser an der Oberfläche eine Rückbildung in weisses Hydrat erleidet und hierdurch die Gefahr entstand, daß die Isolation sich mit der Zeit vermindern würde. Diese Eigenschaft der Guttapercha tritt besonders bei längerem Liegen im Meerwasser hervor. Bei einer Minenanlage, die ich im Sommer 1848 im Kieler Hafen in Gemeinschaft mit Prof. Himly in Kiel ausführte, waren die mit reinem Guttapercha bekleideten Drähte, welche zur Entzündung der auf dem Grunde des Fahrwassers liegenden Pulvermassen dienen sollten, nach circa 6 Monaten mit einer dünnen Lage weisser Guttapercha bekleidet. Die weisse Farbe verschwand wieder, wenn die Drähte einige Tage der Luft ausgesetzt waren. Es wurde aus diesem Grunde und der größeren Härte der Masse wegen, bei sämmtlichen später angefertigten Drähten geschwefelte Guttapercha in Anwendung gebracht.

Mehrfache Untersuchungen der oben erwähnten Leitung von Berlin nach Gr. Beeren im Frühjahr und Sommer des Jahres 1848 ergaben, daß die Isolation der Leitung in unveränderter Güte blieb und daß auch die Guttapercha sich unverändert erhielt. In Folge dessen erklärte sich die Commission für die Anwendung dieser Leitungen zu den vom Preussischen Staate beabsichtigten Telegraphen-Anlagen, und es ward nun ein bisheriges Mitglied derselben, der Regierungs- und Bau-Rath Nottbohm, mit der Oberleitung des Baues derselben betraut.

Die bisherigen Erfahrungen hatten gezeigt, daß die bis dahin angewandte Methode der Bekleidung der Drähte mit Guttapercha noch sehr mangelhaft war. Die in Form zweier schmaler Rieme um den Draht gewalzte Masse klebte häufig nicht fest an einander und es bildeten sich

dadurch Kanäle, welche die Feuchtigkeit des Bodens mit der Zeit bis zum Draht gelangen ließen. Ferner stellte sich heraus, daß die Nähte nach einiger Zeit ihre anfängliche Festigkeit verloren und leicht von einander zu lösen waren, wodurch die dauernde Isolation der Drähte gefährdet erschien. Ich entwarf daher in Gemeinschaft mit Hrn. Halske eine Maschine, mittelst welcher die Guttapercha fortlaufend und ohne Naht durch Pressung um den Draht geformt ward. Dieselbe besteht aus einem Cylinder, welcher mit erwärmter Guttapercha gefüllt und durch ein Dampfbad vor Abkühlung geschützt wird. Durch eine starke Schraube, welche durch eine Dampfmaschine langsam gedreht wird, wird ein in dem Cylinder passender Stempel in denselben hinabgedrückt. Der offene Boden des Cylinders ist durch ein rechtwinklig ausgehöhltes Metallstück geschlossen, dessen Höhlung mit dem inneren Raume des Cylinders communicirt. Dieß Metallstück ist von neun in einer geraden Linie neben einander liegenden, senkrechten Löchern durchbohrt. Der Durchmesser dieser Löcher entspricht in der unteren Wand des Metallstücks der Dicke des zu bekleidenden Drahts und in der oberen der Dicke des bekleideten Drahts. Die mit großer Gewalt im Cylinder zusammengedrückte plastische Masse füllt den inneren Raum des beschriebenen Metallstücks und quillt aus den in demselben vorhandenen Löchern hervor. Die Drähte treten nun durch die unteren engeren Löcher in den mit Guttapercha angefüllten Raum und kommen mit Guttapercha bekleidet aus den oberen, weitem, heraus. Sie werden darauf senkrecht so hoch hinaufgeführt, daß die Guttapercha während des Weges hinlänglich erkalten kann, und dann auf Trommeln gewickelt. Die spätere Operation des Aufsuchens fehlerhafter Stellen und die Untersuchung der Isolation der fertigen Drahtenden sind bereits oben beschrieben. Die zweite Bekleidung des Drahtes beim Einlegen in den Graben, wie sie anfänglich zur Anwendung kam, konnte bei der geschwefelten Guttapercha fortfallen, da diese Masse die Eigenschaft, sich in Hydrat zurückzubilden, nicht besitzt.

In der That sind die seit 1½ Jahren ohne zweiten Ueberzug im Boden liegenden Drähte noch durchaus unverändert geblieben und von frisch fabricirten Drähten nicht zu unterscheiden.

Ueberall da wo der Draht nicht mindestens 2 Fufs tief mit Erde bedeckt liegen kann, wird er durch eiserne Röhren vor äußerer Beschädigung geschützt. Diefs geschieht namentlich stets beim Uebergang über Brücken, beim Einführen der Drähte in die Stationszimmer etc. Um den mit dem Einlegen des Drahts beschäftigten Arbeitern jederzeit Gelegenheit zu geben, sich die Ueberzeugung zu verschaffen, daß der Draht bis dahin nicht beschädigt sey, wird an dem Ende, von dem die Arbeit ausgeht, ein Uhrwerk aufgestellt, welches abwechselnd die leitende Verbindung des Drahtes mit der Erde herstellt und unterbricht. Durch Einschaltung eines Galvanometers und einer galvanischen Säule zwischen Draht und Erde läßt sich dann am Arbeitsorte, aus der Ablenkung der Nadel, auf die Güte des bis dahin gelegten Drahtes schließen.

Trotz aller angewendeten Vorsicht ereignet es sich indess häufig, daß der Ueberzug des Drahtes auf dem Transport oder bei der Arbeit des Einlegens leichte Verletzungen bekommt. Solche in feinen Schnitten, Rissen oder abgeschuerten Stellen bestehende Beschädigungen sind, namentlich wenn die Arbeit bei trockenem Wetter ausgeführt wird, nicht gleich zu entdecken und auszubessern. Man muß daher in der Regel nach einiger Zeit, nachdem durch starke Regengüsse der den Draht umgebende Erdboden wieder vollständig durchnäßt ist, die Leitung einer Revision unterwerfen und die vorhandenen Nebenschließungen aufsuchen und ausbessern. Es kommt auch bei älteren Leitungen bisweilen, wenn auch selten, vor, daß der Ueberzug des Drahtes durch unvorsichtig ausgeführte Erdarbeiten beschädigt oder gar die Drahtleitung selbst zerstört wird.

Das von mir zur Aufsuchung beschädigter Stellen der Leitung angewendete Verfahren ist folgendes:

Ist die leitende Verbindung des Drahtes selbst zwischen

den beiden benachbarten Telegraphenstationen nicht unterbrochen, aber der Ueberzug desselben irgendwo beschädigt, so kann die Lage der Beschädigung annähernd durch Rechnung bestimmt werden.

Als bekannt oder vorher durch Versuche ermittelt, wird vorausgesetzt:

Die Länge des Leitungsdrahtes zwischen den Stationen von denen aus die Ermittlung der Lage der Beschädigung geschehen soll. Der Widerstand der benutzten Säulen und der beiden zu den Messungen benutzten Galvanometer, deren Angaben vergleichbar seyn müssen. Der Widerstand des Drahtes, welcher die leitende Verbindung mit der entsprechenden, im Wasser oder im feuchten Boden liegenden, Metallplatte herstellt und der Widerstand der diese Platte umgebenden Flüssigkeitsschichten bis zur unendlichen Ausbreitung des Stroms.

Sämmtliche Widerstände seyen auf den Widerstand des Drahtes reducirt.

Es seyen x und y die Widerstände der Theile des Leitungsdrahts von den Endpunkten A und B bis zu der beschädigten Stelle.

m die reducirt Summe der Widerstände des bei A eingeschalteten Galvanometers, der dort eingeschalteten Säule, des Verbindungsdrahts mit der Endplatte und des oben definirten Uebergangswiderstandes des Stroms von der Platte zur Erde.

n dieselbe Summe für das Ende B der Leitung.

Ferner sey z der Widerstand des Ueberganges von der bloßgelegten Stelle des Drahtes zur Erde oder der Widerstand der Nebenschließung.

Endlich sey s die gemessene oder berechnete Stärke des durch die unbeschädigte Leitung gehenden Stromes der bei A und B befindlichen Säulen, von denen jede die elektromotorische Kraft e hat, s' die bei A gemessene Stromstärke der dort eingeschalteten Säule, wenn die Leitung bei B unterbrochen ist, s'' dagegen die bei B gemessene

Stromstärke, wenn die Leitung bei A unterbrochen ist, so ist:

$$\frac{2e}{x+y+m+n} = s$$

$$\frac{e}{m+x+z} = s'$$

$$\frac{e}{n+y+z} = s''$$

Aus diesen 3 Gleichungen e und z eliminirt giebt.

$$\begin{aligned} s \cdot s''(x+y+m+n) - 2s' \cdot s''(m+x) \\ = s \cdot s'(x+y+m+n) - 2s' \cdot s''(n+y) \end{aligned}$$

woraus

$$\frac{x+m}{y+n} = \frac{2s' \cdot s'' - s \cdot s' + s \cdot s''}{2s' \cdot s'' - s \cdot s'' + s \cdot s'}.$$

Da die Summe $x+y$ gleich der Länge der Leitung, mithin bekannt ist, so ergibt sich aus dieser Gleichung sofort die Lage der Beschädigung.

Es ist bei Anstellung der Messungen der Stromstärke bei A und B die Vorsicht zu beobachten, die Säulen immer so zwischen Leitungsdraht und Endplatte einzuschalten, daß die beträchtliche Polarisation des Drahtes an der beschädigten Stelle stets in gleichem Sinne auftritt und die Ablesung erst dann vorzunehmen, wenn die Polarisation ihr Maximum erreicht und die Ablenkung der Nadel dadurch möglichst constant geworden ist.

Genauere Resultate giebt ein anderer Weg der Berechnung der Lage einer Beschädigung, bei welchem die Polarisation weit weniger störend auftritt und welche unabhängig von der Gröfse der elektromotorischen Kraft der angewandten Säulen ist.

Es sey die Bedeutung der Buchstaben x, y, m, n und z die oben angegebene. Ferner seyen s und s' die bei A und B gemessenen Stromstärken der bei A eingeschalteten Säule, während die bei B befindliche durch einen Metalldraht von gleichem Widerstande ersetzt und die leitende Verbindung mit der Endplatte hergestellt ist. Ferner seyen

σ und σ' die gleichzeitig gemessenen Stromstärken bei B und A , wenn die Säule bei B eingeschaltet und bei A durch einen gleichen Widerstand ersetzt ist, so ist, da sich in verzweigten Schließungsbogen die Stromstärken umgekehrt wie die Widerstände der Zweige verhalten

$$s' = \frac{z}{y+n+z} \cdot s$$

woraus

$$\frac{s}{s'} = \frac{y+n+z}{z}$$

oder

$$1) \quad \frac{s-s'}{s'} = \frac{y+n}{z}$$

Ferner aus demselben Grunde

$$\sigma' = \frac{z}{x+m+z} \cdot \sigma$$

also auch

$$2) \quad \frac{\sigma-\sigma'}{\sigma'} = \frac{x+m}{z}$$

Die Gleichung 2 durch die Gleichung 1 dividirt giebt

$$\frac{x+m}{y+n} = \frac{(\sigma-\sigma')s'}{(s-s')\sigma'}$$

wodurch die Lage der Beschädigung bestimmt ist.

Es ist kaum nöthig zu erwähnen, daß die eben entwickelten Formeln zur Bestimmung der Lage beschädigter Stellen der Leitung nur dann anwendbar sind, wenn nur eine solche Stelle zwischen den Punkten, von denen die Messung ausgeht, vorhanden ist.

Ob dieß der Fall sey oder nicht kann man leicht durch Wiederholung der Messungen bei Einschaltung eines bekannten Widerstandes an einem Ende der Leitung, erkennen, da die Rechnung in diesem Falle nur dann dieselbe Lage der Beschädigung ergeben kann, wenn nur eine Nebenschließung vorhanden ist. Auf dem angedeuteten Wege, nämlich durch Einschaltung bekannter Widerstände und jedesmalige Messung der gleichzeitigen Stromstärken an den beiden Enden der Drahtleitung, erhält man nun zwar die

nöthigen Data zur gleichzeitigen Bestimmung der Lage zweier oder mehrerer vorhandener Nebenschließungen und zur Controlle ihrer Richtigkeit, doch werden die Formeln für die practische Anwendung zu schwerfällig und ihre Angaben ungenau. Es ist daher in der Regel zweckmäßiger, in dem Falle, wo die Controlle auf das Vorhandenseyn mehrerer Beschädigungen schliessen läßt, entweder dieselbe Bestimmung für beliebige Abtheilungen der Leitung vorzunehmen, oder gleich auf die unten beschriebene Weise durch fortgesetzte Theilung die Beschädigungen aufzusuchen.

Hinsichtlich der mit m und n bezeichneten Constanten ist noch zu erwähnen, daß dieselben bei der hier hauptsächlich in Betracht kommenden annähernden Bestimmung der Lage einer Beschädigung einer ausgedehnten telegraphischen Leitung, ohne große Beeinträchtigung der Genauigkeit derselben, ganz vernachlässigt werden können, wenn man große, im freien Wasser liegende, Endplatten und Säulen und Galvanometer von geringem Widerstande anwendet. Bei Endplatten, welche im feuchten Erdboden liegen, ist der Widerstand des Ueberganges der Elektricität von den Platten zum unbegrenzten feuchten Leiter, als welcher die Erde auftritt, natürlich unverhältnißmäßig viel größer, doch kann man dann, wenn man an beiden Enden gleiche und unter gleichen Verhältnissen befindliche Platten hat, für jede ohne Nachtheil den halben gemessenen Erdwiderstand annehmen. Anderenfalls müßte man den Widerstand des Ueberganges für jede einzelne Platte mit Hülfe einer dritten, hinlänglich entfernt von beiden liegenden, bestimmen.

Um durch fortgesetzte Theilung der Leitung möglichst schnell die vorhandenen Beschädigungen des Ueberzuges der Drähte aufzufinden, verfähre ich folgendermaßen:

Die Enden der Leitung werden isolirt. Die mit dem Aufsuchen und Ausbessern der Beschädigungen beauftragten Arbeiter sind mit einem hinlänglich empfindlichen Galvanometer, einer transportablen Säule und einer Metallplatte ausgerüstet. Durch Durchschneidung des Drahtes

an einer beliebigen Stelle der Leitung und Einschaltung des Galvanometers und der Säule zwischen das eine Ende desselben und die Erde, erfahren sie, in welchem Stücke der Leitung die Beschädigung zu suchen ist. Ist nur *eine* Beschädigung vorhanden und die Lage derselben durch Rechnung annähernd bestimmt, so stellen sie den ersten Versuch an der berechneten Stelle an. Sie verbinden und isoliren darauf den Draht wieder, wie früher beschrieben, stellen in einiger Entfernung von dieser Stelle einen zweiten gleichen Versuch an und fahren hiermit so lange fort bis sie den Ort der Beschädigung passirt haben. Darauf halbiren sie das zwischen den letzten beiden Versuchsstellen liegende Drahtstück und so fort bis die Lage der Beschädigung auf einige Ruthen begränzt ist. Dieß Stück des Drahtes wird dann blosgelegt und die aufgefundene Beschädigung ausgebessert. Um den Draht für diese Versuche leichter zugänglich zu machen wird derselbe bei der Anlage neuer Leitungen, genau jedem Stationssteine der Eisenbahn gegenüber, mit einem platten Steine bedeckt und dieser dann mit Erde beschüttet. Geübte Arbeiter bedürfen zur Anstellung eines solchen Versuchs nur weniger Minuten, die Wiederherstellung der beschädigten Leitung ist daher sehr schnell bewerkstelligt.

Hat die ohngefähre Leitung der Beschädigung nicht durch Rechnung ermittelt werden können, so müssen sich die Arbeiter der Eisenbahnzüge bedienen, um zu finden zwischen welchen Eisenbahnstationen die Beschädigung zu suchen ist. Häufig ist die Zeit des Anhaltens der Züge zur Anstellung eines Versuchs hinreichend und die erste Eingrängung dann schnell bewerkstelligt. Durch 10 bis 15 Versuche ist die Beschädigung dann im ungünstigsten Falle aufgefunden. Können die Arbeiter sich einer Dräsine, zur schnelleren Fortbewegung bedienen, so genügen einige Stunden um die Verletzung zwischen zwei Eisenbahnstationen, also auf eine Entfernung von 2 bis 3 Meilen, aufzusuchen und auszubessern.

23) Ist die leitende Verbindung des Drahtes selbst unterbro-

brochen, so ist die Reparatur durch das beschriebene Theilungsverfahren noch schneller auszuführen da das Durchschneiden des Drahtes dann nicht erforderlich ist. Das eine Ende des Drahtes wird isolirt und zwischen das andere Ende und die Erde eine kräftige Säule eingeschaltet. Die Arbeiter brauchen jetzt nur den Draht blozulegen und eine feine Nadel durch die Guttapercha zu stechen, so, daß die Spitze derselben den Draht metallisch berührt. Durch Berührung dieser Nadel mit der Zunge erfahren sie dann, ob der Draht zwischen der Untersuchungsstelle und der eingeschalteten Säule unterbrochen sey oder nicht. Ist die Nadel hinlänglich fein, so schließt sich das Loch wieder vollständig. Anderenfalls muß die Oberfläche der Guttapercha etwas erwärmt werden, um die Oeffnung zu schließen. Die Untersuchung kann hierbei von beliebig vielen Orten gleichzeitig ausgehen und ist daher auch sehr schnell zu beendigen.

Die Isolation der Leitung wird jetzt in einem sehr vollkommenen Grade erreicht. Bei neu angelegten Leitungen darf der Nebenstrom bei am anderen Ende geöffneter, 10 Meilen langer, Leitung nicht über $2\frac{1}{2}$ Proc. des bei geschlossener Kette vorhandenen Stromes betragen, der reducirte Widerstand der auf die Länge einer Meile gestatteten Nebenschließungen muß daher mindestens dem einer circa 4000 Meilen langen Drahtleitung entsprechen. Eine solche Nebenschließung ist auch für die empfindlichsten Apparate noch unschädlich, da sie constant ist und nicht, wie bei überirdischen Leitungen, stets veränderlich. Da nun ferner die unterirdischen Leitungen, durch die leitende Erdschicht, welche sie bedeckt, den so störenden Einflüssen der atmosphärischen Elektrizität fast ganz entzogen sind, so bleiben nur die, bei Entladungen der Wolken sie durchlaufenden und die, durch Schwankungen des Erdmagnetismus in ihnen inducirten, nur bei starken Nordlichtern einigermaßen beträchtlichen, Ströme als veränderliche Elemente, welche den regelmäßigen Dienst der benutzten telegraphischen Apparate stören könnten. Da diese Ströme jedoch

die ganze Drahtleitung in gleichbleibender Stärke durchlaufen, so lassen sie sich, wie später gezeigt werden wird, durch zweckmäßige Construction der Apparate unschädlich machen. Die unterirdischen Leitungen sind ferner der gewaltsamen Zerstörung durch Muthwillen, Diebstahl, Blitzschläge und zufällige Ereignisse aller Art durch ihre Lage entzogen. Die Haltbarkeit derselben ist nach bisherigen Erfahrungen fast als unbegränzt zu betrachten, während die überirdischen Leitungen einer Erneuerung nach Verlauf von 10 bis 15 Jahren bedürfen, da die Drähte spröde werden und rosten, die Pfähle verfaulen und die isolirenden Glocken nach und nach zerbrechen. Die Kosten der unterirdischen Leitungen übersteigen schon jetzt die der solide angelegten überirdischen nicht mehr und werden sich wahrscheinlich noch beträchtlich vermindern. In diesem Augenblicke sind bereits über 400 Meilen unterirdischer Leitungen in regelmäßiger Benutzung.

Die unterirdischen Leitungen bieten manche interessante Erscheinungen, auf welche ich nach Beendigung ihrer Untersuchung zurückkommen werde. Eine derselben, welche die Anwendung dieser Leitungen anfangs wesentlich erschwerte, besteht darin, daß der isolirende Ueberzug der Drähte als colossale Leidener Flasche auftritt, deren Belegungen der Draht und die Feuchtigkeit des Erdbodens bilden und welche durch die Elektrizität der zwischen sie eingeschalteten Säule geladen wird. Bei langen Leitungen bringen diese Ströme kräftige mechanische Effecte hervor, deren Intensität der Länge des Drahtes und der elektromotorischen Kraft der eingeschalteten Säule nahe proportional ist und mit der vollkommeneren Isolation des Drahtes zunimmt. Mit Polarisationsströmen können diese Ladungs- und Entladungsströme daher durchaus nicht verwechselt werden. Durch diese Annahme finden alle, oft fast wunderbaren Eigenthümlichkeiten, welche die unterirdischen Leitungen bei ihrer praktischen Benutzung zeigen, nicht nur ihre vollständige Erklärung, sondern es ist mit Hülfe derselben sogar gelungen dieselben vollständig zu beherrschen und sogar nützlich zu verwenden. Bei

der
ich

dis
sch
bei
Lei
ist.
der
lich
den
nur
des

im
die
bun
Dra



dur
bis
Spa
Pun

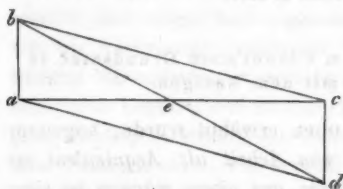
der
zwi
len
die
jetzt
des

der Beschreibung der von mir construirten Apparate werde ich mehrfach darauf zurückkommen.

Eine der auffallendsten Eigenthümlichkeiten der unterirdischen Leitungen ist die, daß die Apparate bei ihnen mit schwächerer Batterie in gleich schnellen Gang kommen, wie bei überirdischen mit beträchtlich stärkerer, obgleich die Leitungsfähigkeit des unterirdischen Drahts um $\frac{1}{4}$ geringer ist. Die Erklärung dieser Erscheinung fällt bei Annahmen der oben definirten Ladungsströme nicht schwer. Da nämlich die Elektricität der Säule, welche im Drahte gebunden wird, auf der ganzen Oberfläche sich vertheilt, so hat nur ein kleiner Theil derselben den ganzen Widerstand des Drahtes zu überwinden.

Ist der Widerstand der angewendeten Säule sehr klein im Vergleich zu dem Widerstande der Leitung, so bleibt die elektrische Spannung des mit dem Leitungsdrahte verbundenen Pols unverändert, wenn das andere Ende des Drahts mit der Erde verbunden wird.

Bezeichnet ac in nebenstehender Figur den Leitungs-



draht, ab die Spannung der Elektricität der zwischen a und der Erde eingeschalteten Säule und ist c mit der Erde leitend verbunden; verbindet man dann b mit c

durch eine gerade Linie, so bilden die Senkrechten auf ac bis zum Schnidepunkte mit bc das Maafs der elektrischen Spannungen mithin auch der Ladungen der zugehörigen Punkte des Drahts ac .

Der Inhalt des Dreiecks abc bezeichnet also die Gröfse der Ladung. Ist bei c auch eine Säule von gleicher Stärke zwischen Draht und Erde so eingeschaltet, daß beide Säulen im gleichen Sinne wirken, so bezeichnet die Linie cd die hier abgegebene Spannung des Punktes c und es ist jetzt die Linie bd die Curve der elektrischen Spannungen des Drahts. Der gleichförmig cylindrische Draht ist mit-

hin von a bis zur Mitte mit positiver und von dort bis c mit negativer Elektricität geladen. Wird nun bei a und c gleichzeitig die Verbindung des Drahts mit der Säule aufgehoben, so gleichen sich die Ladungen von entgegengesetzter Elektricität im Drahte selbst aus. Wird die Verbindung gleichzeitig wieder hergestellt, so entsteht im ersten Momente ein Strom von großer Stärke, da die Ladungsströme einen beträchtlich geringeren Widerstand zu überwinden haben. Bei der schnellen Aufeinanderfolge der Unterbrechungen und Schließungen, wie sie bei den telegraphischen Apparaten vorkommen, ist es daher erklärlich, daß die angewendeten Säulen einen größeren mechanischen Effect bei unterirdischen Leitungen geben.

II. Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen; von R. Clausius¹⁾.

(Schluß von S. 397.)

II. Folgerungen aus dem Carnot'schen Grundsatz in Verbindung mit dem Vorigen.

Carnot hat, wie schon oben erwähnt wurde, angenommen, daß der Erzeugung von Arbeit als Aequivalent ein bloßer Uebergang von Wärme aus einem warmen in einen kalten Körper entspreche, ohne daß die Quantität der Wärme dabei verringert werde.

Der letzte Theil dieser Annahme, nämlich daß die Quantität der Wärme unverringert bleibe, widerspricht unserem früheren Grundsatz, und muß daher, wenn wir diesen festhalten wollen, verworfen werden. Der erste Theil dagegen kann seinem Hauptinhalte nach fortbestehen. Denn wenn wir auch eines eigenthümlichen Aequivalentes

1) Zu berichtigen ist:

S. 274 Z. 6 l. nicht nöthig st. nöthig,

S. 506 Z. 8 l. $\left(\frac{dQ}{dv}\right)$ st. $\frac{dQ}{dv}$.

für die erzeugte Arbeit nicht mehr bedürfen, nachdem wir als solches einen wirklichen *Verbrauch* von Wärme angenommen haben, so bleibt es doch möglich, daß jener Uebergang *gleichzeitig* mit dem Verbrauche stattfindet, und ebenfalls zur Arbeit in einer bestimmten Relation stehe. Es kommt also darauf an, zu untersuchen, ob diese Annahme außer der Möglichkeit auch eine hinlängliche Wahrscheinlichkeit für sich habe.

Ein Uebergang von Wärme aus einem warmen in einen kalten Körper findet allerdings in solchen Fällen statt, wo Arbeit durch Wärme erzeugt, und zugleich die Bedingung erfüllt wird, daß der wirksame Stoff sich am Schlusse wieder in demselben Zustande befinde, wie zu Anfang. Bei den oben beschriebenen und in den Fig. 1 und 3. dargestellten Processen z. B. haben wir gesehen, daß das Gas und das verdampfende Wasser bei der Volumenvergrößerung Wärme vom Körper *A* empfangen, und bei der Volumenverringerung Wärme an den Körper *B* abgab, so daß also eine gewisse Wärmemenge von *A* nach *B* übertragen wurde, und diese war sogar viel größer als die, welche wir als verbraucht annahmen, so daß bei den unendlich kleinen Veränderungen, welche in Fig. 2 und 4. dargestellt sind, die letztere ein unendlich Kleines der zweiten Ordnung bildete, während die erstere ein solches von der ersten Ordnung war. Um jedoch diese übergeführte Wärme mit der Arbeit in Beziehung bringen zu können, ist noch eine Beschränkung nöthig. Da nämlich auch ein Wärmeübergang ohne mechanischen Effect stattfinden kann, wenn ein warmer und ein kalter Körper sich unmittelbar berühren, und die Wärme durch Leitung hinüberströmt, so muß, wenn man für den Uebergang einer bestimmten Wärmemenge zwischen zwei Körpern von bestimmten Temperaturen t und τ das Maximum der Arbeit erlangen will, der Vorgang so geleitet werden, wie es in den obigen Fällen geschehen ist, daß nie zwei Körper von verschiedener Temperatur in Berührung kommen.

Dieses *Maximum* der Arbeit nun ist es, welches mit

dem Wärmeübergange verglichen werden muß, und dabei findet sich, daß man in der That Grund hat, mit Carnot anzunehmen, daß es nur von Menge der übergeführten Wärme und von den Temperaturen t und τ der beiden Körper A und B , nicht aber von der Natur des vermittelnden Stoffes abhängt. Dieses Maximum hat nämlich die Eigenschaft, daß man durch *Verbrauch* desselben auch wieder eine ebenso große Wärmemenge von dem kalten Körper B nach dem warmen A hinüberschaffen kann, als bei seiner *Hervorbringung* von A nach B gehen mußte. Man wird sich davon leicht überzeugen, wenn man sich die ganzen oben beschriebenen Vorgänge in umgekehrter Weise ausgeführt denkt, so daß also z. B. im ersten Falle das Gas sich zuerst allein ausdehnt, bis seine Temperatur von t bis τ gesunken ist, dann die Ausdehnung in Verbindung mit B fortsetzt, darauf allein zusammengedrückt wird, bis seine Temperatur wieder t ist, und endlich die letzte Zusammendrückung in Verbindung mit A erleidet. Dann wird bei der Zusammendrückung mehr Arbeit verbrancht, als bei der Ausdehnung erzeugt ist, so daß im Ganzen ein Verlust von Arbeit stattfindet, der ebenso groß ist, als der bei dem früheren Verfahren entstandene Gewinn. Ferner wird dem Körper B ebenso viel Wärme entzogen, als ihm früher mitgetheilt wurde, und dem Körper A ebenso viel mitgetheilt, als ihm früher entzogen wurde, woraus folgt, daß sowohl dieselbe Wärmemenge, welche früher verbraucht wurde, jetzt erzeugt wird, als auch die, welche früher von A nach B geführt wurde jetzt von B nach A geht.

Denkt man sich nun, daß es zwei Stoffe gebe, von denen der eine bei einem bestimmten Wärmeübergange mehr Arbeit als der andere erzeugen könne, oder, was dasselbe ist, bei Hervorbringung einer bestimmten Arbeit weniger Wärme von A nach B überzuführen brauche, als der andere, so könnte man diese beiden Stoffe abwechselnd anwenden, indem man mit dem ersteren durch den obigen Proceß Arbeit erzeugte, und dann mit dem letzteren un-

ter Verwendung derselben Arbeit den umgekehrten Proceß vornähme. Dann würden am Schlusse beide Körper wieder in ihrem ursprünglichen Zustande seyn; ferner würden die erzeugte und die verbrauchte Arbeit sich gerade aufgehoben haben, und somit könnte auch nach dem früheren Grundsatz die Quantität der Wärme sich weder vermehrt noch vermindert haben. Nur in Bezug auf die *Vertheilung* der Wärme wäre ein Unterschied eingetreten, indem mehr Wärme von *B* nach *A* als von *A* nach *B* gebracht wäre, und somit im Ganzen ein Uebergang von *B* nach *A* stattgefunden hätte. Durch Wiederholung dieser beiden abwechselnden Processe könnte man also, ohne irgend einen Kraftaufwand oder eine andere Veränderung, beliebig viel Wärme aus einem *kalten* Körper in einen *warmen* schaffen, und das widerspricht dem sonstigen Verhalten der Wärme, indem sie überall das Bestreben zeigt, vorkommende Temperaturdifferenzen auszugleichen und also aus den *wärmeren* Körpern in die *kälteren* überzugehen.

Demnach scheint es *theoretisch* gerechtfertigt zu seyn, den ersten und eigentlich wesentlichen Theil der Carnot'schen Annahme beizubehalten, und als zweiten Grundsatz neben dem früher aufgestellten anzuwenden; und die Richtigkeit dieses Verfahrens wird, wie wir gleich sehen werden, auch durch den *Erfolg* schon mehrfach bestätigt.

Nach dieser Annahme können wir das Maximum der Arbeit, welche bei dem Uebergange einer Wärmeeinheit aus dem Körper *A* mit der Temperatur *t* in den Körper *B* mit der Temperatur *τ* hervorgebracht werden kann, als Function von *t* und *τ* bezeichnen. Diese Function muß natürlich ihrem Werthe nach um so kleiner seyn, je kleiner die Differenz *t* — *τ* ist, und muß, wenn diese unendlich klein ($=dt$) wird, in das Product aus *dt* und einer Function von *t* allein übergehen. Für den letzteren Fall, auf den es uns vorläufig ankommt, kann man also die Arbeit unter der Form:

$$\frac{1}{C} \cdot dt$$

darstellen, worin *C* eine bloße Function von *t* bedeutet.

Um dieses Resultat auf die permanenten Gase anzuwenden, kehren wir wieder zu dem in Fig. 2. dargestellten Vorgange zurück. Dort ging bei der ersten Ausdehnung die Wärmemenge:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv$$

aus *A* in das Gas über, und bei der ersten Zusammen-
drückung wurde davon der Theil:

$$\left[\left(\frac{dQ}{dv}\right) + \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dv}\right) \delta v - \frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) dt\right] dv$$

oder

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv - \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right] dv dt$$

an den Körper *B* abgegeben. Die letztere Gröfse ist also die übergeführte Wärmemenge; da wir aber das Glied zweiter Ordnung gegen das von der ersten Ordnung vernachlässigen können, so behalten wir einfach:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv.$$

Die zugleich hervorgebrachte Arbeit war:

$$\frac{R dv \cdot dt}{v},$$

und wir können somit die Gleichung bilden:

$$\frac{R \frac{dv \cdot dt}{v}}{\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv} = \frac{1}{C} \cdot dt$$

oder:

$$(IV.) \quad \left(\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{R \cdot C}{v}.$$

Machen wir zweitens die entsprechende Anwendung auf den in Fig. 4. dargestellten Vorgang bei der Verdampfung, so war dort die von *A* nach *B* übergeführte Wärmemenge:

$$\left(r - \frac{dr}{dt} dt\right) dm$$

oder:

$$r dm - \left(\frac{dr}{dt} + c - h\right) dm dt,$$

wofür wir wieder mit Vernachlässigung des Gliedes von der zweiten Ordnung einfach

$$r dm$$

setzen können. Die dabei hervorgebrachte Arbeit war:

$$(s - \sigma) \frac{dp}{dt} dm dt,$$

und wir erhalten also die Gleichung:

$$\frac{(s - \sigma) \frac{dp}{dt} \cdot dm \cdot dt}{r dm} = \frac{1}{c} \cdot dt$$

oder:

$$(V.) \quad r = C \cdot (s - \sigma) \frac{dp}{dt}.$$

Dieses sind die beiden analytischen Ausdrücke des Carnot'schen Grundsatzes, wie sie von Clapeyron in seiner Arbeit, wenn auch in etwas anderer Form, aufgestellt sind. In Bezug auf die Dämpfe bleibt dieser bei der Gleichung (V.) und einigen unmittelbaren Anwendungen derselben stehen. Bei den Gasen dagegen macht er die Gleichung (IV.) zur Grundlage einer weitem Entwicklung, und nur durch diese Entwicklung ist die theilweise Abweichung seiner Resultate von den unsrigen entstanden.

Wir wollen nun jene beiden Gleichungen mit den Ergebnissen des ersten Grundsatzes in Verbindung bringen, und zwar zunächst die Gleichung (IV.) mit den dort für permanente Gase abgeleiteten Folgerungen.

Beschränken wir uns dabei auf diejenige Folgerung, bei welcher nur der Grundsatz selbst vorausgesetzt ist, also auf die Gleichung (IIa.), so können wir die Größe U , welche darin als willkürliche Function von v und t steht, durch (IV.) näher bestimmen, und die Gleichung geht dann über in:

$$(IIc.) \quad dQ = \left[B + R \left(\frac{dC}{dt} - A \right) \log v \right] dt + \frac{R \cdot C}{v} dv,$$

worin B nur noch eine willkürliche Function von t ist.

Erkennen wir dagegen auch die Nebenannahme als richtig an, so wird dadurch die Gleichung (IV.) zur näheren

Bestimmung von (IIa.) unnöthig, indem derselbe Zweck schon durch die Gleichung (9.), welche als unmittelbare Folge aus jener Annahme, in Verbindung mit dem ersten Grundsatz, hervorging, viel vollständiger erreicht ist. Wir gewinnen aber dadurch eine Gelegenheit, die Resultate beider Grundsätze einer gegenseitigen Probe zu unterwerfen. Die Gleichung (9.) lautete:

$$\frac{dQ}{dv} = \frac{R \cdot A(a+t)}{v},$$

und indem wir diese mit (IV.) zusammenhalten, sehen wir, daß beide dasselbe aussagen, nur die eine in bestimmterer Weise als die andere, indem für die in (IV.) nur allgemein angedeutete Temperaturfunction C in (9.) schon der specielle Ausdruck $A(a+t)$ gegeben ist.

Zu dieser auffallenden Uebereinstimmung kommt noch, daß auch die Gleichung (V.), in welcher eben jene Function C vorkommt, ganz dafür spricht, daß $A(a+t)$ wirklich der richtige Ausdruck für dieselbe sey. Diese Gleichung ist nämlich von Clapeyron und Thomson benutzt, um für einzelne Temperaturen die Werthe von C zu berechnen. Clapeyron hat als solche Temperaturen die Kochpunkte von Aether, Alkohol, Wasser und Terpenthinöl gewählt, und ist, indem er die für diese Flüssigkeiten bei ihren Kochpunkten durch Versuche bestimmten Werthe von $\frac{dp}{dt}$, s und r in die Gleichung (V.) eingesetzt hat, für C zu den in der zweiten Columnne der folgenden Tabelle enthaltenen Zahlen gelangt. Thomson dagegen hat nur den Wasserdampf, aber bei verschiedenen Temperaturen betrachtet, und daraus für alle einzelnen Grade zwischen 0° und 230° Cent. den Werth von C berechnet. Dazu haben ihm in Bezug auf die Gröfsen $\frac{dp}{dt}$ und r die Regnault'schen Beobachtungsreihen eine zuverlässige Grundlage geliefert; aber die Gröfse s ist für andere Temperaturen noch weniger bekannt, als für den Kochpunkt, und in Bezug auf diese sah er sich daher genöthigt, eine

Annahme zu machen, die er selbst nur als annähernd richtig und als eine vorläufige Aushilfe bis zur Ermittlung genauerer Data betrachtete, dafs nämlich der Wasserdampf im Maximum seiner Dichte dem M. und G. Gesetze folge. Die Zahlen, welche sich aus seiner Rechnung für dieselben Temperaturen, welche Clapeyron benutzt hat, ergeben, sind nach vorheriger Reduction auf französische Maafse in der dritten Columnne angeführt.

I.

1. t in Cent.- Gr.	2. C nach Cla- peyron.	3. C nach Thomson.
35°,5	0,733	0,728
78°,8	0,828	0,814
100°	0,897	0,855
156°,8	0,930	0,952

Man sieht, dafs die in beiden Fällen gefundenen Werthe von C , ebenso wie die von $A(a+t)$, mit der Temperatur langsam zunehmen. Sie verhalten sich unter einander, wie die Zahlen folgender Reihen:

1; 1,13; 1,22; 127

1; 1,12; 1,17; 1,31

und wenn man die Verhältnisse der denselben Temperaturen entsprechenden Werthe von $A(a+t)$ bestimmt, indem man $a=273$ setzt, so erhält man:

1; 1,14; 1,21; 1,39.

Diese Reihe *relativer* Werthe weicht von den beiden vorigen nur so weit ab, wie es die Unsicherheit der Data, welche jenen zu Grunde liegen, gestattet, und dasselbe wird sich später bei der Bestimmung der Constanten A auch in Bezug auf die *absoluten* Werthe zeigen.

Ein solche Uebereinstimmung zwischen Resultaten, welche aus ganz verschiedenen Grundsätzen abgeleitet sind, kann nicht zufällig seyn, und bildet vielmehr eine wichtige Bestätigung der beiden Grundsätze und der dem ersten hinzugefügten Nebenannahme.

Kehren wir nun zur Anwendung der Gleichungen (IV.) und (V.) zurück, so hat die erstere für die *permanenten Gase* nur dazu gedient, die schon gewonnenen Schlüsse noch mehr zu befestigen. Für die *Dämpfe* aber, und für alle anderen Stoffe, auf welche man etwa den Carnot'schen Grundsatz noch anwenden will, gewährt sie darin einen wesentlichen Vortheil, dass man durch sie berechtigt ist, für die überall wiederkehrende Function C immer den bestimmten Ausdruck $A(a+t)$ zu setzen.

Die Gleichung (V.) geht dadurch über in:

$$(Va.) \quad r = A(a+t) \cdot (s - \sigma) \frac{dp}{dt},$$

und wir erhalten also für den Dampf eine einfache Beziehung zwischen der Temperatur, bei der er sich bildet, dem Drucke, dem Volumen und der latenten Wärme, und können diese zu weiteren Schlüssen benutzen.

Wenn das M. und G. Gesetz auch für die Dämpfe im Maximum der Dichte richtig wäre, so müßte

$$(20.) \quad ps = R(a+t)$$

sey. Eliminirt man mittelst dieser Gleichung die Gröfse s aus (Va.), und vernachlässigt die Gröfse σ , welche, wenn die Temperatur nicht sehr hoch ist, gegen s verschwindet, so kommt:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dt} = \frac{r}{AR(a+t)^2}.$$

Macht man hierin noch die zweite Annahme, dass r constant sey, so erhält man durch Integration, wenn p_1 die Spannkraft des Dampfes bei 100° bedeutet:

$$\log \frac{p}{p_1} = \frac{r(t-100)}{A \cdot R(a+100)(a+t)},$$

oder wenn man $t-100=\tau$, $a+100=\alpha$ und $\frac{r}{A \cdot R(a+100)} = \beta$ setzt:

$$(21.) \quad \log \frac{p}{p_1} = \frac{\beta \cdot \tau}{\alpha + \tau}.$$

Diese Gleichung kann natürlich nicht genau richtig seyn, weil die bei ihrer Entwicklung gemachten beiden Annah-

men es nicht sind; da aber die letzteren sich wenigstens einigermaßen der Wahrheit nähern, so wird auch die Formel $\frac{\beta \cdot \tau}{\alpha + \tau}$ den Gang der Gröfse $\log \frac{p}{p_1}$ so zu sagen im Groben darstellen, und man kann sich daraus erklären, woher es kommt, dafs sie, wenn man in ihr noch die Constanten α und β , anstatt ihnen die durch ihre Bedeutung bedingten Werthe zu geben, als willkürlich betrachtet, so geeignet ist, als empirische Formel zur Berechnung der Spannkkräfte der Dämpfe zu dienen, ohne dafs man sie doch für vollkommen theoretisch begründet zu halten braucht, wie es von einigen Seiten geschehen ist.

Die nächste Anwendung der Gleichung (Va.) möge nun darin bestehen, beim Wasserdampfe, für welchen wir die meisten Beobachtungsdata besitzen, zu untersuchen, wie weit er im Maximum seiner Dichte vom M. und G. Gesetze abweicht, was nicht unbedeutend seyn kann, da schon die Kohlensäure und schweflige Säure, bei Temperaturen und Spannungen, bei welchen sie noch weit von der Condensation entfernt sind, erhebliche Abweichungen zeigen.

Die Gleichung (Va.) läfst sich in folgende Form bringen:

$$(22.) \quad A p (s - \sigma) \frac{a}{a + t} = \frac{a r}{(a + t)^2 \frac{1}{p} \frac{dp}{dt}}.$$

Der hier auf der linken Seite befindliche Ausdruck müfste, wenn das M. und G. Gesetz gültig wäre, sehr nahe constant seyn, denn jenes Gesetz würde nach (20.) unmittelbar geben:

$$A \cdot p s \frac{a}{a + t} = A \cdot R a,$$

und darin kann man für s mit grofser Annäherung $s - \sigma$ setzen. Dieser Ausdruck ist somit besonders geeignet, durch Vergleichung seiner wahren Werthe, wie sie sich aus der auf der rechten Seite von (22.) befindlichen Formel berechnen lassen, jede vorkommende Abweichung vom M. und G. Gesetze deutlich zu zeigen. Ich habe diese

Rechnung für eine Reihe von Temperaturen ausgeführt, indem ich für r und p die von Regnault gegebenen Zahlen angewandt habe ¹⁾).

Was zunächst die *latente Wärme* betrifft, so läßt sich nach Regnault ²⁾ die Wärmemenge λ , welche eine Gewichtseinheit Wasser bedarf, um sich von 0° bis t° zu erwärmen und dann bei dieser Temperatur zu verdampfen, mit ziemlicher Annäherung durch folgende Formel darstellen:

$$(23.) \quad \lambda = 606,5 + 0,305 t.$$

Nun ist aber zufolge der Bedeutung von λ :

$$(23 a.) \quad \lambda = r + \int_0^t c dt$$

und für die hierin vorkommende GröÙe c , welche die spezifische Wärme des Wassers bezeichnet, hat Regnault in einer anderen Arbeit ³⁾ folgende Formel gegeben:

$$(23 b.) \quad c = 1 + 0,00004 \cdot t + 0,0000009 \cdot t^2.$$

Mit Hülfe dieser beiden Gleichungen erhält man aus (23.) für die latente Wärme den Ausdruck:

$$(24.) \quad r = 606,5 - 0,695 \cdot t - 0,00002 \cdot t^2 - 0,0000003 \cdot t^3 \text{ } ^4).$$

1) *Mém. de l'Acad. de l'Inst. de France T. XXI.* (1847).

2) A. a. O. *Mém. IX* auch Pogg. Ann. Bd. 78.

3) A. a. O. *Mém. X*.

4) Regnault hat bei dem größten Theile seiner Versuche nicht sowohl die *latent* werdende Wärme bei der Verdampfung, als vielmehr die beim Niederschlagen des Dampfes *frei* werdende Wärme beobachtet, und es kann daher, nachdem oben gezeigt ist, daß, wenn der Grundsatz über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit richtig ist, die Wärmemenge, welche ein Dampfquantum beim Niederschlagen abgibt, nicht immer dieselbe zu seyn braucht, wie die, welche es früher bei seiner Bildung verschluckt hat, die Frage entstehen, ob nicht auch bei den Regnault'schen Versuchen solche Unterschiede eingetreten seyen, so daß die angegebene Formel für r dadurch unzuverlässig werde. Ich glaube indessen, daß dieses verneint werden kann, indem Regnault es so eingerichtet hat, daß das Niederschlagen des Dampfes unter demselben Drucke geschehen ist, wie seine Entstehung, d. h. nahe unter dem Drucke, welcher der zugleich beobachteten Temperatur als Maximum entsprach, und in diesem Falle mußte beim Niederschlagen eben so viel Wärme erzeugt werden, wie bei der Entstehung verbraucht wurde.

Was ferner den Druck betrifft, so hat Regnault¹⁾, um aus seinen zahlreichen Beobachtungen die wahrscheinlichsten Werthe zu erhalten, eine graphische Darstellung zu Hülfe genommen, indem er Curven construiert hat, deren Abscissen die Temperatur, und deren Ordinaten den Druck p bedeuten, und welche in verschiedenen Absätzen von -33° bis $+230^{\circ}$ gehen. Von 100° bis 230° hat er auch noch eine Curve gezeichnet, deren Ordinaten nicht p selbst, sondern die Logarithmen von p bedeuten. Aus dieser Darstellung haben sich folgende Werthe ergeben, welche als das unmittelbarste Resultat seiner Beobachtungen zu betrachten sind, während die anderen in dem Memoire enthaltenen *vollständigeren* Tabellen aus Formeln berechnet sind, deren Wahl und Bestimmung erst auf diesen Werthen beruht.

II.

t in Cent.-Gr. des Luftther- mometers.	p in Mil- limeter.	t in Cent.-Gr. des Luftther- mometers.	p in Millimeter, nach der Curve der Zahlen.	nach der Curve der Logarith- men ²⁾ .
-20°	0,91	110°	1073,7	1073,3
-20	2,08	120	1489,0	1490,7
0	4,60	130	2029,0	2030,5
10	9,16	140	2713,0	2711,5
20	17,39	150	3572,0	3578,5
30	31,55	160	4647,0	4651,6
40	54,91	170	5960,0	5956,7
50	91,98	180	7545,0	7537,0
60	148,79	190	9428,0	9425,4
70	233,09	200	11660,0	11679,0
80	354,64	210	14308,0	14325,0
90	525,45	220	17390,0	17390,0
100	760,00	230	20915,0	20927,0

Um nun mit diesen Daten die beabsichtigte Rechnung auszuführen, habe ich zuerst nach der vorstehenden Tabelle

1) A. a. O. *Mém. VIII.*

2) Es sind in dieser Columnne statt der durch die Curve unmittelbar gegebenen und von Regnault angeführten *Logarithmen*, die dazu gehörigen *Zahlen* mitgetheilt, um sie besser mit den Werthen der vorhergehenden Columnne vergleichen zu können.

die Werthe von $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ für die Temperaturen -15° , -5° , 5° , 15° etc. bestimmt, und zwar auf folgende Weise. Da die Größe $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ mit wachsender Temperatur nur langsam abnimmt, habe ich die Abnahme in jedem Intervall von 10 Graden, also von -20° bis -10° von -10° bis 0° etc. als gleichförmig betrachtet, so daß ich den z. B. für 25° geltenden Werth als das Mittel aus allen zwischen 20° und 30° vorkommenden Werthen ansehen konnte. Dann konnte ich mich, da $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = \frac{d(\log p)}{dt}$ ist, folgender Formel bedienen:

$$\left(\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}\right)_{25^\circ} = \frac{\log p_{30^\circ} - \log p_{20^\circ}}{10}$$

oder auch:

$$(25.) \quad \left(\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}\right)_{25^\circ} = \frac{\text{Log } p_{30^\circ} - \text{Log } p_{20^\circ}}{10 \cdot M}$$

worin Log das Zeichen der Briggs'schen Longarithmen und M der Modulus dieses Systems ist. Mit Hülfe dieser Werthe von $\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt}$ und der durch Gleichung (24.) gegebenen Werthe von r , so wie endlich des Werthes 273 von a sind die Werthe, welche die Formel auf der rechten Seite von (22.) und somit auch der Ausdruck $Ap(s-\sigma) \frac{a}{a+t}$ für die Temperaturen -15° , -5° , 5° etc. annimmt, berechnet, und finden sich in der zweiten Columnne der nachstehenden Tabelle angeführt. Bei den Temperaturen über 100° sind die beiden oben für p mitgetheilten Zahlenreihen einzeln benutzt, und die dadurch gefundenen doppelten Resultate neben einander gestellt. Die Bedeutung der dritten und vierten Columnne wird gleich weiter unten noch näher bezeichnet werden.

III.

III.

1. t in Cent.-Gr. des Luftther- mometers.	$Ap(s-\sigma) \frac{a}{a+t}$		4. Differenzen.	
	2. nach den Beobach- tungswerthen.	3. nach der Gleich- ung (27.)		
- 15°	30,61	30,61	0,00	
- 5	29,21	30,54	+ 1,33	
5	30,93	30,46	- 0,47	
15	30,60	30,38	- 0,22	
25	30,40	30,30	- 0,10	
35	30,23	30,20	- 0,03	
45	30,10	30,10	0,00	
55	29,98	30,00	+ 0,02	
65	29,88	29,88	0,00	
75	29,76	29,76	0,00	
85	29,65	29,63	- 0,02	
95	29,49	29,48	- 0,01	
105	29,47	29,50	- 0,14	- 0,17
115	29,16	29,02	+ 0,01	+ 0,15
125	28,89	28,93	+ 0,10	+ 0,06
135	28,88	28,80	- 0,08	- 0,21
145	28,65	28,60	- 0,05	+ 0,20
155	28,16	28,25	+ 0,22	+ 0,13
165	28,02	28,19	+ 0,12	- 0,05
175	27,84	27,90	+ 0,05	- 0,01
185	27,76	27,67	- 0,14	- 0,05
195	27,45	27,20	- 0,12	+ 0,13
205	26,89	26,94	+ 0,13	+ 0,08
215	26,56	26,79	+ 0,12	- 0,11
225	26,64	26,50	- 0,32	- 0,18

Man sieht in dieser Tabelle sogleich, daß $Ap(s-\sigma) \frac{a}{a+t}$ nicht, wie es seyn müßte, wenn das M. und G. Gesetz gültig wäre, constant ist, sondern mit der Temperatur unterschieden abnimmt. Zwischen 35° und 90° zeigt sich diese Abnahme sehr gleichförmig. Vor 35°, besonders in der Nähe von 0°, finden bedeutende Unregelmäßigkeiten statt, die sich aber einfach daraus erklären lassen, daß hier der Druck p und sein Differentialquotient $\frac{dp}{dt}$ sehr klein sind und daher geringe Ungenauigkeiten, die ganz in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen, doch *verhältnißmäßig* bedeutend werden können. Dazu kommt noch, daß die

Curve durch welche, wie oben erwähnt, die einzelnen Werthe von p bestimmt wurden, nicht in einem Zuge von -33° bis 100° gezeichnet, sondern der Raumersparniss wegen bei 0° gebrochen ist, so dafs sich bei dieser Temperatur der Gang der Curve nicht so zuverlässig bestimmen liefs, als innerhalb der einzelnen Stücke unter 0° und über 0° . Nach der Art, wie die Abweichungen in der vorstehenden Tabelle sich zeigen, scheint es, als ob der bei 0° angenommene Werth von p , nämlich 4^{mm} , 60 etwas zu grofs sey, denn dadurch mufsten die Werthe von $Ap(s-\sigma)\frac{a}{a+t}$ für die Temperaturen zunächst unter 0° zu klein und für die über 0° zu grofs werden. — Ueber 100° hinaus nehmen die Werthe dieses Ausdrucks ebenfalls nicht so regelmäfsig ab, wie zwischen 35° und 95° , doch zeigen sie wenigstens im *Allgemeinen* einen entsprechenden Gang, und besonders, wenn man eine graphische Darstellung ausführt, findet man, dafs die Curve, welche innerhalb jenes Intervalls fast genau die Punkte verbindet, welche durch die in der Tabelle enthaltenen Zahlen bestimmt werden, sich auch darüber hinaus bis 230° ganz natürlich so fortsetzen läfst, dafs diese Punkte gleichmäfsig auf beiden Seiten vertheilt liegen.

Der Gang dieser Curve kann in der ganzen Ausdehnung der Tabelle ziemlich genau durch eine Gleichung von der Form

$$(26.) \quad Ap(s-\sigma)\frac{a}{a+t} = m - ne^{kt}$$

ausgedrückt werden, worin e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet, und m , n und k Constante sind. Wenn die letzteren aus den Werthen, welche die Curve für 45° , 125° und 205° giebt, bestimmt werden, so kommt:

$$(26a.) \quad m=31,549; n=1,0486; k=0,007138,$$

und wenn man zur Bequemlichkeit noch Briggs'sche Logarithmen einführt, so erhält man:

$$(27.) \quad \text{Log} \left[31,549 - Ap(s-\sigma)\frac{a}{a+t} \right] = 0,0206 + 0,003100t.$$

Nach dieser Gleichung sind die in der dritten Columnne enthaltenen Zahlen berechnet, und in der vierten sind die Differenzen hinzugefügt, welche diese Zahlen mit den in der zweiten befindlichen bilden.

Aus dem Vorstehenden läßt sich nun leicht eine Formel ableiten, aus welcher man noch bestimmter erkennen kann, in welcher Weise das Verhalten des Dampfes vom M. und G. Gesetze abweicht. Unter Annahme dieses Gesetzes würde man, wenn ps_0 den bei 0° geltenden Werth von ps bedeutet, nach (20) setzen müssen

$$\frac{ps}{ps_0} = \frac{a+t}{a}$$

und würde also für den Differentialquotienten $\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right)$ eine constante Gröfse, nämlich den bekannten Ausdehnungscoëfficienten $\frac{1}{a} = 0,003665$ erhalten. Statt dessen ergibt sich aus (26.), wenn man darin für $s - \sigma$ einfach s setzt, die Gleichung:

$$(28.) \quad \frac{ps}{ps_0} = \frac{m-n \cdot e^{kt}}{m-n} \cdot \frac{a+t}{a}$$

und daraus folgt:

$$(29.) \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right) = \frac{1}{a} \cdot \frac{m-n[1+k(a+t)]e^{kt}}{m-n}$$

Der Differentialquotient ist also nicht eine Constante, sondern eine mit wachsender Temperatur abnehmende Function, welche, nachdem man für m , n und k die in (26 a.) mitgetheilten Zahlen eingesetzt hat, unter anderen folgende Werthe annimmt:

IV.

$t.$	$\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right).$	$t.$	$\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right).$	$t.$	$\frac{d}{dt}\left(\frac{ps}{ps_0}\right).$
0°	0,00342	70°	0,00307	140°	0,00244
10	0,00338	80	0,00300	150	0,00231
20	0,00334	90	0,00293	160	0,00217
30	0,00329	100	0,00285	170	0,00203
40	0,00325	110	0,00276	180	0,00187
50	0,00319	120	0,00266	190	0,00168
60	0,00314	130	0,00256	200	0,00149

Man sieht hieraus, daß die Abweichungen vom M. und G. Gesetze bei niedrigen Temperaturen nur gering sind, bei höheren aber, z. B. bei 100° und darüber hinaus, nicht mehr vernachlässigt werden dürfen.

Es kann vielleicht auf den ersten Blick auffallend erscheinen, daß die gefundenen Werthe von $\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right)$ kleiner sind, als 0,003665, während man doch weiß, daß unter den Gasen, bei denen, die vorzugsweise vom M. und G. Gesetze abweichen, wie die Kohlensäure und die schwefelige Säure, der Ausdehnungscoefficient nicht kleiner, sondern größer ist, als jene Zahl. Man darf jedoch den vorher berechneten Differentialquotienten nicht ganz gleichstellen mit dem Ausdehnungscoefficienten im wörtlichen Sinne, welcher sich auf die Vermehrung des Volumens bei constantem Drucke bezieht, auch nicht mit der Zahl, welche man erhält, wenn man bei der Erwärmung das Volumen constant läßt, und dann die Zunahme der Expansivkraft beobachtet, sondern es handelt sich hier um einen dritten besonderen Fall des allgemeinen Differentialquotienten $\frac{d}{dt} \left(\frac{ps}{ps_0} \right)$, nämlich um den, wo zugleich mit der Erwärmung der Druck in so starkem Verhältnisse wächst, wie es beim Wasserdampfe geschieht, wenn dieser im Maximum seiner Dichte bleibt; und diesen Fall müssen wir auch bei der Kohlensäure betrachten, wenn wir eine Vergleichung aufstellen wollen.

Der Wasserdampf hat bei etwa 108° eine Spannkraft von 1^m und bei 129½° eine solche von 2^m. Wir wollen daher untersuchen, wie sich die Kohlensäure verhält, wenn sie sich auch um 21½° erwärmt, und dabei der Druck von 1^m bis 2^m vermehrt wird. Nach Regnault¹⁾ ist der Ausdehnungscoefficient der Kohlensäure bei constantem Drucke, wenn dieser 760^{mm} beträgt, 0,003710, und wenn er 2520^{mm} beträgt, 0,003846. Für einen Druck von 1500^{mm}, (dem Mittel zwischen 1^m und 2^m,) erhält man daraus, wenn man

1) *Mém. de l'Acad. T. XXI, Mém. I.*

die Zunahme des Ausdehnungscoëfficienten als proportional der Druckzunahme betrachtet, den Werth 0,003767. Würde also die Kohlensäure unter diesem mittleren Drucke von 0° bis $21\frac{1}{2}^{\circ}$ erwärmt, so würde dabei die Gröfse $\frac{pv}{pv_0}$ von 1 zu $1 + 0,003767 \times 21,5 = 1,08099$ anwachsen. — Ferner ist aus anderen Versuchen von Regnault ¹⁾ bekannt, dafs, wenn Kohlensäure, welche sich bei einer Temperatur von nahe 0° unter dem Drucke von 1^m befunden hat, mit einem Drucke von 1^m , 98292 belastet wird, dabei die Gröfse pv im Verhältnisse von $1:0,99146$ abnimmt, woraus sich bei einer Druckvermehrung von 1^m zu 2^m eine Abnahme im Verhältnisse von $1:0,99131$ ergibt. — Wenn nun beides gleichzeitig stattfindet, die Temperaturerhöhung von 0° bis $21\frac{1}{2}^{\circ}$ und die Druckzunahme von 1^m zu 2^m so mufs dabei die Gröfse $\frac{pv}{pv_0}$ sehr nahe von 1 zu $1,08099 \times 0,99131 = 1,071596$ anwachsen, und daraus erhält man als mittleren Werth des Differentialquotienten $\frac{d}{dt} \left(\frac{pv}{pv_0} \right)$:

$$\frac{0,071596}{21,5} = 0,00333.$$

Man sieht also, dafs man für den Fall, auf den es hier ankommt, schon bei der Kohlensäure einen Werth erhält, der kleiner als 0,003665 ist, und es kann daher jenes Resultat beim Dampfe im *Maximum seiner Dichte* um so weniger befremden.

Wollte man dagegen den eigentlichen Ausdehnungscoëfficienten des Dampfes bestimmen, also die Zahl, welche angiebt, um wie viel ein Dampfquantum sich ausdehnt, wenn es bei einer bestimmten Temperatur im Maximum seiner Dichte genommen, und dann getrennt von Wasser, unter constantem Drucke erwärmt wird, so würde man gewifs einen Werth erhalten, der *gröfser* und vielleicht *beträchtlich gröfser* wäre, als 0,003665. —

Aus der Gleichung (26.) ergeben sich leicht die *relativen Volumina* einer Gewichtseinheit Dampf im Maximum

1) A. a. O. *Mém. VI.*

seiner Dichte für die verschiedenen Temperaturen, bezogen auf das Volumen bei einer bestimmten Temperatur. Um auch die *absoluten* Volumina aus ihr mit hinlänglicher Genauigkeit berechnen zu können, müßte der Werth der Constanten *A* mit mehr Sicherheit bekannt seyn, als es bisjetzt der Fall ist.

Es fragt sich nun, ob sich vielleicht anderweitig ein einzelnes Volumen mit Zuverlässigkeit angeben läßt, um dadurch auch für die übrigen aus den relativen Werthen auf die absoluten schliessen zu können. Man hat freilich über das specifische Gewicht des Wasserdampfes schon mancherlei Versuche angestellt, doch glaube ich, dafs für den besonderen Fall, um den es sich hier handelt, wo der Dampf sich im Maximum der Dichte befindet, die Resultate noch nicht entscheidend sind. Die Zahlen, welche man gewöhnlich anführt, besonders die von Gay-Lussac gefundene 0,6235, stimmen ziemlich gut mit dem theoretischen Werthe überein, welchen man erhält, wenn man annimmt, dafs 2 Maafs Wasserstoff und 1 Maafs Sauerstoff bei ihrer Verbindung 2 Maafs Wasserdampf geben, also mit dem Werthe

$$\frac{2 \times 0,06926 + 1,10563}{2} = 0,622.$$

Jene Zahlen beruhen aber auf Beobachtungen, welche nicht bei den Temperaturen angestellt wurden, bei denen der stattfindende Druck dem Maximum der Expansivkraft gleich war, sondern bei höheren Temperaturen. In diesem Zustande mochte der Dampf dem M. und G. Gesetze schon beinahe folgen, und man kann sich daraus die Uebereinstimmung mit dem theoretischen Werthe erklären. Von hier aus aber bis zu dem Zustande des Maximums der Dichte unter Anwendung desselben Gesetzes zurückschliessen zu wollen, würde unseren früheren Resultaten widersprechen, indem die Tabelle (IV.) bei den Temperaturen, auf welche sich diese Bestimmungen beziehen, schon zu bedeutende Abweichungen von dem Gesetze zeigt. In der That haben auch solche Versuche, bei denen der Dampf wirklich im

Maximum der Dichte beobachtet wurde, meistens größere Zahlen gegeben, und Regnault hat sich davon überzeugt ¹⁾, daß man selbst bei einer Temperatur von wenig über 30° für den Fall, wo der Dampf sich im *leeren Raume* entwickelt, erst dann eine genügende Uebereinstimmung mit dem theoretischen Werthe findet, wenn die Spannkraft des Dampfes nur noch 0,8 von derjenigen beträgt, die der gleichzeitig stattfindenden Temperatur als Maximum entspricht. Bei verhältnißmäßig größerer Spannung werden die Zahlen zu groß. Eine definitive Entscheidung kann indessen diese Erfahrung noch nicht geben, da es, wie Regnault anführt, zweifelhaft ist, ob die Abweichung wirklich von einem zu großen specifischen Gewichte des entwickelten Dampfes, oder von einer an den Wänden des Glasballons condensirt gebliebenen Quantität Wasser herrührte. Andere Versuche, welche so angestellt wurden, daß der Dampf sich nicht im leeren Raume entwickelte, sondern einen Luftstrom bis zur Sättigung schwängerte, gaben Resultate, die von jener Unregelmäßigkeit ziemlich frei waren ²⁾, doch erlauben diese wieder, so wichtig sie in anderer Beziehung sind, keinen sicheren Schluss auf das Verhalten des Dampfes im leeren Raume.

Bei dieser Unsicherheit kann vielleicht die folgende Betrachtung dazu dienen, die Lücke einigermaßen auszufüllen. Die Tabelle (IV.) zeigt, daß der Dampf im Maximum der Dichte sich dem M. und G. Gesetze um so mehr zuwendet, je niedriger die Temperatur ist, und daraus muß man schließen, daß auch das specifische Gewicht für niedrigere Temperaturen dem theoretischen Werthe näher kommt, als für höhere. Wenn man also z. B. für 0° jenen Werth 0,622 als richtig annimmt, und dann die entsprechenden Werthe d für höhere Temperaturen mittelst der folgenden aus (26.) abgeleiteten Gleichung

$$(30.) \quad d = 0,622 \cdot \frac{m-n}{m-n e^{kt}}$$

1) *Ann. de chim. et de phys.* III^e Sér. T. XV, p. 148.)

2) A. a. O. S. 158 ff.

berechnet, so erhält man schon viel wahrscheinlichere Zahlen, als wenn man 0,622 für alle Temperaturen beibehalten wollte. Die folgende Tabelle giebt einige derselben.

V.

$t.$	0°.	50°.	100°.	150°.	200°.
$d.$	0,622	0,631	0,645	0,666	0,698

Streng genommen müßte man noch weiter gehen. In der Tabelle (III.) sieht man, daß die Werthe von $Ap(s-\sigma) \frac{a}{a+t}$ sich mit abnehmender Temperatur einem Gränzwerthe nähern, der bei den niedrigsten Temperaturen der Tabelle noch nicht erreicht ist, und für diesen Gränzwertth darf man eigentlich erst die Gültigkeit der M. und G. Gesetzes zugestehen, und das specifische Gewicht zu 0,622 annehmen. Es fragt sich nun, welches dieser Gränzenwerth ist. Könnte man die Formel (26.) auch für die Temperaturen unter -15° als zuverlässig betrachten, so brauchte man nur den Werth zu nehmen, welchem sie sich asymptotisch nähert, $m=31,549$, und man könnte daher an die Stelle von (30.) die Gleichung

$$(31.) \quad d = 0,622 \cdot \frac{m}{m - ne^{kt}}$$

setzen. Daraus würde für 0° schon ein specifisches Gewicht von 0,643 anstatt 0,622 folgen, und in demselben Verhältnisse müßte man auch die übrigen Zahlen der vorigen Tabelle vergrößern. Zu einer so ausgedehnten Anwendung der Formel (26.) sind wir doch nicht berechtigt, da sie nur empirisch aus den in der Tabelle (III.) enthaltenen Werthen abgeleitet ist, und unter diesen schon die zu den niedrigsten Temperaturen gehörigen ziemlich unsicher sind. Wir müssen daher vorläufig den Gränzwertth von $A(s-\sigma) \frac{a}{a+t}$ als unbekannt betrachten, und uns mit einer Annäherung der Art begnügen, wie sie die Zahlen der vorigen Tabelle gewähren, können aber wenig-

stens den Schlufs ziehen, dafs diese Zahlen eher noch etwas zu klein als zu grofs sind.

Wenn man die Gleichung (Va.) mit der aus dem ersten Grundsatz abgeleiteten (III.) in Verbindung setzt, so läfst sich daraus $A(s - \sigma)$ eliminiren, und es kommt:

$$(32.) \quad \frac{dr}{dt} + c - h = \frac{r}{a+t}.$$

Mittelst dieser Gleichung kann man die Gröfse h , von welcher schon oben gesagt wurde, dafs sie negativ sey, näher bestimmen. Setzt man nämlich für c und r die in (23b.) und (24.) angeführten Ausdrücke, und für a die Zahl 273, so erhält man:

$$(33.) \quad h = 0,305 - \frac{606,5 - 0,695t - 0,00002t^2 - 0,0000003t^3}{273+t}$$

und hieraus ergeben sich für h unter anderen folgende Werthe:

VI.

t .	0°.	50°.	100°.	150°.	200°.
h .	-1,916	-1,465	-1,133	-0,879	-0,676

In ähnlicher Weise, wie wir es bisher auf den Wasserdampf gethan haben, könnten wir nun die Gleichung (Va.) auch auf die Dämpfe anderer Flüssigkeiten anwenden, und dann die bei den verschiedenen Flüssigkeiten erhaltenen Resultate wieder untereinander vergleichen, wie es mit den in Tabelle (I.) enthaltenen von Clapeyron berechneten Zahlen geschehen ist. Wir wollen indessen auf diese Anwendungen hier nicht weiter eingehen.

Es muß nun noch versucht werden, den numerischen Werth der Constanten A oder, was gebräuchlicher ist, des Bruches $\frac{1}{A}$, also des *Arbeitäquivalentes* für die Einheit der Wärme wenigstens annähernd zu bestimmen.

Dazu können wir uns zunächst der für die *permanen-ten Gase* entwickelten Gleichung (10a.) bedienen, was mit dem Verfahren zusammenfällt, welches Mayer und Holtzmann angewandt haben. Jene Gleichung hiefs:

und wenn man darin für c den gleichbedeutenden Ausdruck $\frac{c'}{k}$ setzt, so kommt:

$$(34.) \quad \frac{1}{A} = \frac{k.R}{(k-1).c'}$$

Für c' nimmt man bei der atmosphärischen Luft gewöhnlich nach de Laroche und Bérard die Zahl 0,267 und für k nach Dulong 1,421 an. Außerdem weiß man zur Bestimmung von $R = \frac{p_0 v_0}{a + t_0}$, daß der Druck von einer Atmosphäre (760^{mm}) auf einen Quadratmeter 10333 Kil. beträgt, und das Volumen von 1 Kil. atmosphärischer Luft unter eben jenem Drucke und bei der Temperatur des Gefrierpunktes = 0,7733 Cubikmeter ist. Daraus folgt:

$$R = \frac{10333.0,7733}{273} = 29,26$$

und somit:

$$\frac{1}{A} = \frac{1,421.29,26}{0,421.0,267} = 370,$$

d. h. durch den Verbrauch einer Wärmeeinheit, (der Wärmemenge, welche 1 Kil. Wasser von 0° bis 1° erwärmt), können 370 Kil. auf die Höhe von 1^m gehoben werden. Dieser Werth verdient aber wegen der Unsicherheit der Zahlen 0,267 und 1,421 nur wenig Zutrauen. Holtzmann giebt als die Grenzen, zwischen denen er zweifelhaft ist, 343 und 429 an.

Ferner können wir uns der für die Dämpfe entwickelten Gleichung (Va.) bedienen. Wenn wir diese auf den Wasserdampf anwenden wollen, so können wir die schon im Vorigen ausgeführten Bestimmungen benutzen, deren Resultat in der Gleichung (26.) ausgesprochen ist. Wählt man in dieser Gleichung z. B. die Temperatur 100°, und setzt für p den entsprechenden Druck von 1 Atm. = 10333 Kil., so kommt:

$$(35.) \quad \frac{1}{A} = 257.(s - \sigma).$$

Nimmt man nun mit Gay-Lussac das specifische Gewicht

des Wasserdampfes zu 0,6235 an, so erhält man $s=1,699$ und somit:

$$\frac{1}{A} = 437,$$

und ähnliche Werthe geben auch die in der Tabelle (I.) enthaltenen Zahlen, welche Clapeyron und Thomson aus der Gleichung (V.) für C berechnet haben. Betrachtet man diese nämlich als die den nebenstehenden Temperaturen entsprechenden Werthe von $A(a+t)$, so erhält man für $\frac{1}{A}$ lauter Gröfsen, die zwischen 416 und 462 liegen.

Es ist indessen schon oben erwähnt, dafs das von Gay-Lussac angegebene specifische Gewicht des Wasserdampfes für den Fall, wo der Dampf sich im Maximum der Dichte befindet, wahrscheinlich etwas zu klein ist, und dasselbe läfst sich auch von den meisten specifischen Gewichten sagen, welche gewöhnlich für die anderen Dämpfe angeführt werden, und man mufs daher die daraus berechneten Werthe von $\frac{1}{A}$ meistens für etwas zu grofs halten. Nimmt man für Wasserdampf die in der Tabelle (V.) gegebene Zahl 0,645, aus welcher $s=1,638$ folgt, so erhält man:

$$\frac{1}{A} = 421,$$

welcher Werth vielleicht auch noch etwas, aber wahrscheinlich nicht mehr viel zu grofs ist. Wir können somit, da dieses Resultat vor dem aus der atmosphärischen Luft erhaltenen den Vorzug verdient, schliessen, *dafs das Arbeitäquivalent für die Wärmeeinheit die Erhebung von etwas über 400 Kil. auf die Höhe von 1^m sey.*

Mit diesem theoretischen Resultate kann man nun diejenigen vergleichen, welche Joule auf sehr verschiedene Weisen durch directe Beobachtungen gefunden hat. Dieser erhielt nämlich aus der durch Magnetoelektricität erzeugten Wärme:

$$\frac{1}{A} = 460^1),$$

1) *Phil. Mag. XXIII p. 441.* Die in englischen Maafsen gegebene Zahl ist auf französische Maafse reducirt.

aus der Wärmemenge, welche atmosphärische Luft bei ihrer Ausdehnung verschluckt:

$$\frac{1}{A} = 438^1),$$

und als Mittel aus sehr vielen Versuchen, bei welchen die durch Reibung von Wasser, von Quecksilber und von Gufeisen erregte Wärme beobachtet wurde:

$$\frac{1}{A} = 425^2).$$

Die Uebereinstimmung dieser drei Zahlen unter einander trotz der Schwierigkeit der Versuche läßt wohl keinen Zweifel mehr an der Richtigkeit des Grundsatzes über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit, und die Uebereinstimmung derselben mit der Zahl 421 bestätigt in gleicher Weise die Richtigkeit des Carnot'schen Grundsatzes, in der Form, welche er durch die Verbindung mit dem ersten Grundsatz angenommen hat.

III. Ueber den Wassergehalt des krystallisirten Cholesterins und über die Destillationsproducte desselben; von W. Heintz.

Die Elementarzusammensetzung des Cholesterins ist schon seit ziemlich langer Zeit mit Sicherheit ausgemittelt. Namentlich war es Marchand³⁾, der durch vielfältige unter sich übereinstimmende Analysen von Cholesterin, welches aus verschiedenen Theilen des menschlichen Körpers abgeschieden war, so z. B. aus Gallensteinen, aus der Galle, aus einer Hydrocele, aus dem Gehirn, aus einer hydrocephalischen Flüssigkeit, seine Zusammensetzung fest-

1) A. a. O. XXVI. p. 381.

2) A. a. O. XXXV. p. 534.

3) J. f. pract. Chem. Bd. 16, S. 37.*

stellte. Allein die von ihm gefundenen Zahlen bestätigen nur die Richtigkeit der Analysen von Chevreul ¹⁾ und Couërbe ²⁾, welche schon vor ihm zu ganz ähnlichen Resultaten geführt wurden.

Marchand glaubte dadurch die Richtigkeit der von Couërbe aufgestellten Formel für das Cholesterin $C^{37}H^{31.5}O$, oder wie man sie damals schrieb $C^{37}H^{63}O$, bestätigt zu haben, oder sie höchstens in $C^{37}H^{64}O$ umwandeln zu dürfen.

Später analysirte Payen ³⁾ das Cholesterin und berechnete aus seinen Analysen den procentischen Gehalt desselben an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs, ohne gleichzeitig die Formel darnach zu ändern. Berzelius ⁴⁾ sagt sogar in seinem Bericht über Payen's Arbeit, daß ungeachtet die procentische Zusammensetzung des Cholesterins nach dieser neuen Berechnungsweise ganz anders ausfällt, als früher, dennoch die Formel dieselbe bleibe.

In neuerer Zeit endlich ist das Cholesterin von Schwendler und Meißner ⁵⁾ analysirt worden, welche, als sie bei der Berechnung sowohl ihrer als der Resultate ihrer Vorgänger das neue Atomgewicht des Cholesterins zu Grunde legten, zu dem Schlufs geführt wurden, daß die von Couërbe aufgestellte Formel nicht richtig seyn könne. Sie fanden nämlich, daß die so berechneten Resultate aller bis dahin ausgeführten Analysen mit der Formel $C^{28}H^{24}O$ am besten übereinstimmten. Sie glaubten jedoch nicht, daß dem Cholesterin eine so einfache Formel zukomme, sondern stellten vielmehr dafür die folgende auf: $C^{84}H^{72}O^3$, indem sie sich namentlich auf die Bestimmung des Wassergehalts des krystallisirten Cholesterins, welchen sie gleich 2,77 — 2,897 fanden, stützten. Hiernach muß nämlich die

1) *Rech. s. les corps gras* p. 153. *

2) *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 13, S. 230. *

3) *Ann. de Chim. et d. Phys.* 3ième sér I, p. 58 *

4) *Berz. Jahresb.* Bd. 22, S. 562. *

5) *Ann. der Chem. und Pharm.* Bd. 59, S. 107. *

Zusammensetzung desselben durch die Formel $C^{84}H^{79}O^3 + 2H$, welche 2,91 Proc. Wasser erfordert, ausgedrückt werden.

Endlich hat Zwenger ¹⁾ eine Analyse des Cholesterins geliefert, welche zu denselben Resultaten geführt hat, wie die seiner Vorgänger. Auf die Zusammensetzung der Zersetzungsproducte, welche er aus dem Cholesterin durch Einwirkung von Schwefelsäure erhalten hat ²⁾, gestützt, glaubt er jedoch seine Zusammensetzung durch die Formel $C^{81}H^{69}O^3$ ausdrücken zu dürfen, wonach denn das wasserhaltige Cholesterin aus $C^{81}H^{69}O^3 + 2H$ bestehen müßte. Zwenger erhielt nämlich durch Einwirkung von Schwefelsäure, die mit ihrem halben Volumen Wasser vermischt worden war, auf Cholesterin bei 60°—70° C. drei verschiedene Kohlenwasserstoffe, welche nach den angestellten Analysen in ihrer Zusammensetzung nicht merklich von einander verschieden sind, und glaubt daraus folgern zu dürfen, daß das Cholesterin diese drei Kohlenwasserstoffe enthalte, welche darin mit drei Atomen Wasser verbunden seyen und im krystallisirten Zustande noch zwei Atome Wasser aufnehmen. In seiner neuesten Arbeit scheint Zwenger ³⁾ von dieser Ansicht noch nicht vollständig zurückgekommen zu seyn, obgleich er in derselben darthut, daß das Cholesterin durch Einwirkung von Phosphorsäure bei 137° C. in zwei Kohlenwasserstoffe zersetzt wird, die von den durch Schwefelsäure erhaltenen gänzlich verschieden sind, obgleich sie dieselbe Zusammensetzung besitzen.

So viel scheint jedoch mit Sicherheit aus den Versuchen von Zwenger hervorzugehen, daß das Cholesterin als das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs zu betrachten ist, wofür namentlich der Umstand spricht, daß selbst schon etwas verdünnte Schwefelsäure und Phosphorsäure ihm Wasser entziehen können, indem sich Kohlenwasserstoffe

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 69, S. 347. *

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 66, S. 5. *

3) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 69, S. 347. *

bilden, die alle auf 28 Atome Kohlenstoff 23 Atome Wasserstoff enthalten.

Im Folgenden glaube ich einen nicht ganz uninteressanten Beitrag zur Kenntniss des Cholesterins zu liefern.

Das zu meinen Versuchen dienende Material verdanke ich der Güte des bisherigen Prosectors am hiesigen Charitékrankenhaus Hr. Dr. Virchow (jetzt Professor in Würzburg.) Es bestand in etwa 6 Loth Gallensteinen. Ich führe dies hier an, weil die geringe Menge des mir somit zu Gebote stehenden Cholesterins zur Entschuldigung dienen mag, dass noch manches in der vorliegenden Arbeit unvollendet erscheint.

Aus den Gallensteinen stellte ich das Cholesterin nach der gewöhnlichen Methode durch Auskochen mit Alkohol und Krystallisation dar. Das von der Lösung in Alkohol abgepresste Cholesterin wurde mit Kalihydratlösung gekocht, gewaschen, und nochmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse des so erhaltenen Cholesterins lieferte folgende Zahlen:

0,322 Grm. desselben im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,990 Grm. Kohlensäure und 0,3478 Grm. Wasser, was 0,270 Grm. Kohlenstoff und 0,03865 Grm. Wasserstoff entspricht. 100 Theile Cholesterin enthalten demnach:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	83,85	84,00	28 C
Wasserstoff	12,00	12,00	24 H
Sauerstoff	4,15	4,00	1 O
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Zunächst war mein Zweck, mich von der Richtigkeit der Angabe von Schwendler und Meissner, dass das krystallisirte Cholesterin nur 2,9 Proc. Wasser enthalte, zu überzeugen. Der Umstand, dass schon Pleischl¹⁾, Kühn²⁾

1) Kastner's Archiv VIII, S. 300; Berz. J. Bericht, Bd. 7, S. 333. *

2) Kastner's Archiv XIII, S. 337; Berz. J. Bericht Bd. 9, S. 270. *

und Gmelin früher und namentlich neuerdings Couërbe¹⁾ angeben, das Cholesterin verliere im Wasserbade 5,2—5,4 Proc. chemisch gebundenes Wasser, veranlafste mich, daran zu zweifeln.

2,955 Grm. aus Alkohol krystallisirten Cholesterins, welches im gepulverten Zustande drei Monate an der Luft gelegen hatte, verlor bei 120° C. getrocknet 0,1365 Grm. Wasser. Diefs beträgt 4,62 Proc., eine Zahl, welche denen weit näher liegt, welche Couërbe etc. gefunden haben, als der von Schwendler und Meißner gefundenen.

Diese Chemiker geben jedoch an, ihr Cholesterin unter einer Glocke neben Chlorcalcium getrocknet zu haben. Es war daher der Fall denkbar, dafs selbst nach dreimonatlichem Trocknen an der Luft noch etwas hygroskopisches Wasser oder Alkohol dem Cholesterin anhängen möchte, wodurch dann der gröfsere von mir aufgefundene Gewichtsverlust erklärlich seyn würde.

Um diese Möglichkeit zu begründen oder zu widerlegen, brachte ich an der Luft getrocknetes, aus der heifsen alkoholischen Lösung beim Erkalten abgeschiedenes, aber nicht gepulvertes Cholesterin unter eine Glocke neben Schwefelsäure, um es von hygroskopischer Feuchtigkeit zu befreien. Ich fand jedoch, dafs, wenn es in Zwischenräumen von 24 Stunden gewogen wurde, das Gewicht desselben sich stets verminderte, und dafs auf diese Weise endlich fast alles Wasser entfernt werden konnte.

2,212 Grm. Cholesterin verloren in 24 Stunden 0,039 Grm., nach wieder 24 Stunden:

0,021 Grm.	0,0025 Grm.	0,002 Grm.
0,005 -	0,0025 -	0,0015 -
0,0043 -	0,0025 -	0,0012 -
0,004 -	0,0025 -	0,0023 -
0,0042 -	0,0035 -	

nach dem Erhitzen bis 130° C. 0,021 Grm.

Im

1) *Ann. d. Chem. et d. Ph.* 56, p. 181.*

Im ganzen hatten daher 2,212 Grm. Cholesterin 0,119 Grm. Wasser verloren. Diefs beträgt 5,38 Proc., genau so viel, wie Couërbé angiebt. Dafs dieser Versuch ⁷⁶₁₀₀ Proc. mehr Wasser ergeben hat, als der zuerst angeführte, hat ohne Zweifel nur darin seinen Grund, dafs das Cholesterin nicht gepulvert worden war, und auch nur wenige Tage an der Luft gestanden hatte, als es dem Versuche unterworfen wurde. Zwischen den Lamellen der Krystalle waren noch geringe Mengen von Mutterlauge, aus welcher sie angeschossen waren, eingeschlossen, welches den Gewichtsverlust derselben nothwendig vermehren mußte. Einer der folgenden Versuche wird die Richtigkeit dieser Erklärung noch näher darthun. Dieser Versuch bestätigt übrigens die Angabe von Schwendler und Meissner, dafs das Cholesterin über austrocknenden Substanzen nach Wochen seinen ganzen Wassergehalt verliert.

Swendler und Meissner geben jedoch an, dafs sie zur Bestimmung des Wassergehaltes des Cholesterins Krystalle angewendet haben, welche durch freiwilliges Verdunsten einer Mischung einer concentrirten Lösung von Cholesterin in Aether mit dem halben Volumen Alkohol erhalten werden. Um mich daher zu überzeugen, dafs nicht etwa die so gewonnenen Krystalle wirklich weniger Wasser enthalten, als die bis dahin von mir untersuchten, stellte ich sie genau nach der angeführten Vorschrift dar. Die Verdunstung des Aethers liefs ich, um sie möglichst zu verlangsamen, in einem sehr schmalen Cylindergefäfs geschehen. Es bildete sich hierbei auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Decke von Cholesterin, von der aus nach unten hin Krystalle in die Flüssigkeit hineinragten, während am Boden des Gefäfses sich grofse schöne Krystalle dieses Körpers ansetzten.

Zuerst untersuchte ich die erwähnte Decke mit den daran haftenden Krystallen. Sie wurde gepulvert, mehrere Tage an der Luft und darauf über Schwefelsäure getrocknet.

0,7253 Grm. dieses Pulvers verloren dabei nach 24 Stunden 0,0283 Grm.
 nach nochmals 24 Stunden 0,003
 0,0002
 0,001
 0,000

Bei 125° C. gingen noch 0,0035 Grm. Wasser fort.
 Im Ganzen enthielten demnach die angewendeten 0,7253 Grm. Cholesterin 0,036 Grm. Wasser, d. h. 4,96 Proc.

Das Cholesterin, welches auf dem Boden des Gefäßes sich angesetzt hatte und das aus tafelförmigen Krystallen von mehr als einer halben Linie Dicke bestand, wurde mit etwas kaltem Alkohol abgespült und an der Luft getrocknet.

Zuerst überzeugte ich mich, daß der ebene Winkel auf derjenigen Fläche dieser Krystalle, welche die größte Ausdehnung besitzt, genau derselbe ist, wie der der aus der alkoholischen Lösung sich abscheidenden, oder der im thierischen Körper vorkommenden Cholesterinblättchen. Nach mehreren mikrokryallometrischen Bestimmungen fand ich ihn gleich 100° 25' — 100° 35'.

Hiernach mußte schon vorausgesetzt werden, daß diese Krystalle nicht eine andere Wassermenge enthalten, als die aus der alkoholischen Lösung abgeschiedenen blättrigen Krystalle. Directe Versuche bestätigten dies vollkommen.

1,046 Grm. der nicht gepulverten an der Luft getrockneten Krystalle verloren über Schwefelsäure in 24 Stunden 0,004 Grm.

in nochmals 24 Stunden 0,0016
 0,0014
 0,0016
 0,0024
 0,0013
 0,0015

Beim Erhitzen bis 125° C. 0,0460

Sie wurden dabei vollständig milchweiß und undurchsichtig. Im Ganzen hatten sie 0,0598 Grm. Wasser verloren, was 5,72 Proc. entspricht. Wollte man den inner-

halb einer Woche über Schwefelsäure erhaltenen Gewichtsverlust durch die Gegenwart hygroskopischer Feuchtigkeit erklären, so würden noch immer 4,40 Proc. Wasser in diesen Krystallen enthalten seyn, also noch 1,5 Proc. mehr als Schwendler und Meissner gefunden haben. Ich habe jedoch nicht das Trocknen über Schwefelsäure so lange fortgesetzt, bis innerhalb 24 Stunden kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Ich konnte dies um so eher unterlassen, als Schwendler und Meissner selbst gefunden haben, daß unter dem Einfluß austrocknender Mittel endlich alles Wasser aus dem Cholesterin entfernt werden kann. Daß ich bei diesem Versuche 1,1 Proc. Wasser mehr erhielt, als bei dem zuerst angeführten, wurde ohne Zweifel nur dadurch veranlaßt, daß zwischen den Lamellen der Krystalle noch Feuchtigkeit eingeschlossen war, durch deren Verdunsten der Gewichtsverlust vermehrt werden mußte. Wenn man die dicken Krystalle durchbrach, so war der Geruch nach Aether noch deutlich zu bemerken. Es ist auch klar, daß in diesem Falle, wo ich es mit Krystallen zu thun hatte, die nach allen Richtungen eine ziemlich bedeutende Ausdehnung besaßen, der Gewichtsverlust bedeutender seyn mußte, als bei dem zweiten Versuche, zu welchem höchst dünne Blättchen angewendet worden waren. Dort betrug der Gewichtsverlust in der That nur 5,37 Proc.

Daß diese Erklärungsweise der erhaltenen Resultate wirklich richtig ist, dafür giebt der folgende Versuch den entscheidenden Beweis.

1,3965 Grm. der aus der Mischung von Aether und Alkohol angeschossenen schönen Krystalle von Cholesterin, die vorher fein gepulvert und mehrere Tage an der Luft getrocknet worden waren, wurden über Schwefelsäure getrocknet. Hierbei verloren sie

innerhalb 24 Stunden	0,061 Grm.
nach nochmals 24 Stunden	0,0034 -
nach dem Trocknen bei 125° C.	0,0046 -
im Ganzen also	0,069 Grm. Wasser.

Die im gepulverten Zustande an der Luft getrockneten Krystalle enthalten demnach 4,94 Proc. Wasser.

Es blieb endlich noch eine Möglichkeit übrig, daß nämlich Schwendler und Meißner vollständig wasserfreien Aether und Alkohol zur Auflösung des Cholesterins angewendet hatten, und daß dieser letztere namentlich ihm einen Theil seines Wassergehalts entzogen hatte.

Um hierüber zur Gewissheit zu kommen, stellte ich mit aller Sorgfalt absoluten Alkohol dar, indem ich käuflichen absoluten Alkohol mit einem Ueberschuss von Chlorcalcium der Destillation unterwarf. In der ersten Portion des Destillats löste ich vorher bei 130° C. entwässertes Cholesterin kochend auf. Beim Erkalten der Lösung schied sich jedoch das Cholesterin in der gewöhnlichen Tafelform aus, deren Winkel nach mehreren Messungen 100° 25' betrug, und als 0,947 Grm. desselben an der Luft getrocknet worden waren, verloren sie bei 120° C. noch 0,0505 Grm. Wasser, welches 5,33 Proc. beträgt, also ganz eben so viel, wie bei früheren Versuchen.

Dieses Resultat ist sehr auffallend. Denn man sieht im ersten Augenblick nicht ein, wo dieses Wasser her stammt. Wenn man jedoch bedenkt, daß zur Lösung von noch nicht zwei Grammen Cholesterin zwei Unzen absoluten Alkohols gedient hatten, und dieser weder bei der Destillation selbst, noch beim Uebergießen in den Kolben, worin die Auflösung geschah, noch endlich beim Erkalten der Lösung gänzlich vor dem Zutritt der Feuchtigkeit der Atmosphäre geschützt werden konnte, so ist wohl erklärlich, daß diese 2 Unzen absoluten Alkohols so viel Wasser enthielten, daß nicht ganz zwei Grammen wasserfreien Cholesterins in wasserhaltiges umgewandelt werden konnten, wozu nicht einmal 0,1 Grm., d. h. kaum 1½ Gran Wasser nothwendig sind. Diese Umstände haben mich abgehalten, fernere Versuche zur Darstellung von krystallisirtem wasserfreien Cholesterin anzustellen.

Dieser Versuch beweist jedoch, daß bei freiwilliger Verdunstung einer nicht mit aller Sorgfalt vom Wasser be-

freiten Mischung von Alkohol und Aether, in welcher wasserhaltiges Cholesterin gelöst enthalten ist, unter Umständen, wo ihr noch dazu die Gelegenheit gegeben ist aus der Luft Wasser anzuziehen, gewiß nicht das Cholesterin mit weniger Wasser verbunden anschließen kann, als in allen übrigen Fällen.

Ich glaube daher nachgewiesen zu haben, daß die Resultate von Schwendler und Meißner über den Wassergehalt des aus einer Mischung von Alkohol und Aether krystallisirten Cholesterins unrichtig sind. Den Grund aber dieses Fehlers findet man einfach darin, daß diese Chemiker das Cholesterin über Chlorcalcium getrocknet hatten, ehe sie es durch Hitze entwässerten, und jenes über Chlorcalcium abgegebene Wasser für hygroskopische Feuchtigkeit hielten, obgleich sie selbst schon gefunden hatten, daß es seinen gesammten Wassergehalt in trockner Luft abgeben könne.

Endlich aber scheint es, als wenn Schwendler und Meißner glaubten in der Krystallform des aus Alkohol und des nach ihrer Methode krystallisirten Cholesterins Verschiedenheiten aufgefunden zu haben, denn sie sagen: „das wasserhaltige Cholesterin bildet nicht rhomboëdrische Tafeln, sondern etc.“. Sie scheinen daher zu glauben, daß das aus Alkohol krystallisirte Cholesterin rhomboëdrische Tafeln bilde.

Ihre Beschreibung der von ihnen erhaltenen großen Krystalle stimmt, so weit sie verständlich ist, vollkommen mit der hier folgenden Beschreibung der von mir nach ihrer Methode dargestellten Krystalle überein.

Sie gehören zum zwei- und eingliedrigen (klinorhombischen, monoklinoëdrischen) System. Sie bilden Prismen, an denen die Längs- und Querfläche am häufigsten, die Flächen des rhombischen Prismas seltener ausgebildet sind. Ich habe jedoch nie, wenn sämtliche Flächen des rhombischen Prismas sich vorfanden, die Querfläche beobachten können, wogegen die Längsfläche niemals fehlt. Dagegen kommt es häufig vor, daß sich nur eine der Flächen des rhombischen

Prismas vorfindet, wenn die Querfläche deutlich ausgebildet ist.

Oft haben diese Krystalle nur eine schiefe Endfläche; sehr häufig kommt aber nach der entgegengesetzten Seite noch eine andere vor. Diese Flächen sind auf der stumpfen Seitenkante des rhombischen Prismas natürlich gerade aufgesetzt. Die Längsfläche ist die ausgedehnteste der Flächen derselben, weshalb sie (durch Verkürzung in der Richtung der Orthodiagonale) tafelartigen Typus annehmen. In der Richtung der Längsfläche sind sie sehr deutlich spaltbar und ähneln im Glanz und Bruch außerordentlich dem krystallisirten Gyps.

Die Messung der Winkel der Cholesterinkrystalle mittelst des Reflexionsgoniometers gelang nicht wegen zu schwacher Spiegelung der Flächen; nur die Winkel, welche die beiden schiefen Endflächen unter sich und mit der Längsfläche bilden, konnten mittelst dieses Instrumentes gemessen werden. Ersterer betrug in zwei Messungen $127^{\circ} 52'$ und $127^{\circ} 49'$, letzterer 90° . Dagegen gelang es mir mittelst des Mikrogoniometers die meisten der übrigen Winkel wenigstens annähernd zu bestimmen.

Legt man die Cholesterinkrystalle, an welchen die Flächen des rhombischen Prismas ausgebildet sind, auf die Längsfläche und betrachtet man sie von oben, so erscheinen sie, wie die nebenstehende Zeichnung. Der Winkel,



welchen die Fläche P mit der Querfläche (oder mit der durch die Fläche l gebildeten Kante) bildet, beträgt nach vielen Messungen $100^{\circ} 25' - 100^{\circ} 35'$. — Den Winkel, welchen die beiden schiefen Endflächen

P und y bilden, fand ich bei drei Messungen an verschiedenen Krystallen gleich $127^{\circ} 45'$, $127^{\circ} 5'$, $127^{\circ} 25'$, im Mittel $127^{\circ} 28'$. Mit dem Reflexionsgoniometer war, wie schon erwähnt, im Mittel aus zwei Messungen $127^{\circ} 50'$ gefunden worden. Der von der schiefen Endfläche y und der Querfläche q gebildete Winkel ist nach vier an

verschiedenen Krystallen ausgeführten Messungen gleich $131^{\circ} 25'$, $131^{\circ} 40'$, $131^{\circ} 20'$, $131^{\circ} 50'$, im Mittel $131^{\circ} 34'$. Die Flächen l und M schneiden sich nach sieben Messungen verschiedener Krystalle unter einem Winkel von $110^{\circ} 25'$, $109^{\circ} 50'$, $110^{\circ} 40'$, $110^{\circ} 25'$, $110^{\circ} 5'$, $110^{\circ} 15'$, $109^{\circ} 55'$, im Mittel $110^{\circ} 14'$. Nur bei zwei Krystallen gelang es mir, den Winkel zu bestimmen, welcher von den Flächen l gebildet wird. Er war gleich $140^{\circ} 5'$ und $139^{\circ} 25'$, im Mittel $139^{\circ} 45'$. Bei diesen Krystallen überzeugte ich mich auch, daß die Winkel, welche die beiden Flächen l mit der Längsfläche bilden, vollkommen gleich sind. Die somit gemessenen Winkel sind folgende:

$$y : P = 127^{\circ} 50'$$

$$P : q = 100^{\circ} 30'$$

$$y : q = 131^{\circ} 34'$$

$$l : M = 110^{\circ} 14'$$

$$l : l = 139^{\circ} 45'$$

Die dünnen Tafeln des Cholesterins, wie sie sich aus Alkohol abscheiden, besitzen ganz dieselbe Form. Sie sind nämlich nicht, wie Schwendler und Meißner zu glauben scheinen „rhomboëdrische Tafeln“, sondern gleichfalls klinorhombische Prismen, die jedoch in der Richtung der Orthodiagonale so verkürzt sind, daß man an ihnen nichts erkennen kann, als die beiden schiefen Endflächen, welche eben wegen jener Verkürzung selbst unter dem Mikroskop als Linien und nicht als Flächen erscheinen und die durch zwei den Kanten des klinorhombischen Prismas entsprechende Linien, die daher der Hauptaxe parallel sind, mit einander verbunden sind.

Der Beweis für diese Ansicht liegt darin, daß der Winkel, welcher an den aus Aether und Alkohol erhaltenen Krystallen die Hauptaxe und die Klinodiagonale bilden, wie ich schon erwähnt habe, dem vollkommen gleich ist, welcher die Kanten der sogenannten tafelförmigen Krystalle, wenn sie senkrecht auf ihre Fläche betrachtet werden, darbieten. Dieser Winkel beträgt nämlich in beiden Fällen $100^{\circ} 25' - 100^{\circ} 30'$.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, daß die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Krystalle des Cholesterins nicht nur gleiche Zusammensetzung, sondern auch gleiche Form haben.

Der Wassergehalt des Cholesterins war es allein, welcher Schwendler und Meißner veranlaßte die Formel $C^{64}H^{72}O^3 + 2H$ für das Cholesterin anzunehmen. Da sie jedoch diesen Wassergehalt eben unrichtig bestimmten, so fällt der einzige Grund für die Annahme dieser Formel fort und es muß deshalb eine andere aufgestellt werden.

Schon weiter oben erwähnte ich, daß nach den übereinstimmenden Analysen vieler Chemiker das wasserfreie Cholesterin am einfachsten durch die Formel $C^{28}H^{44}O$ ausgedrückt werden könne. Nimmt man an, ein Atom Cholesterin sey so zusammengesetzt und verbinde sich, um zu krystallisiren, mit einem Atom Wasser, so müßte das krystallisirte Cholesterin 4,31 Proc. Wasser enthalten. Ich fand einen Wassergehalt von 4,62—5,75 Proc. Diese Differenz ist allerdings bedeutend, allein ich habe gezeigt, daß wenn das Cholesterin im gepulverten Zustande an der Luft getrocknet, und dann erst der Wassergehalt bestimmt wird, die Resultate weit übereinstimmender werden, (ich fand 4,62; 4,96; 4,94 Proc.), daß also in den Fällen, wo über 5 Proc. Gewichtsverlust gefunden wurde, noch zwischen den Lamellen der angewendeten Krystalle Feuchtigkeit eingeschlossen seyn mußte.

Berücksichtigt man ferner die Untersuchungen von Zwenger, wonach das Cholesterin durch Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure unter Wasserverlust, zwar nicht in einen, sondern in drei oder zwei Kohlenwasserstoffe umgewandelt wird, welche jedoch alle dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, die nämlich nach Zwenger's Analysen sämtlich aus 28 C. 23 H. bestehen, so erscheint die Formel $C^{28}H^{44}O + H$ als die einfachste für das wasserhaltige Cholesterin, und als diejenige, die trotz ihrer Einfachheit dennoch mit allen Erscheinungen übereinstimmt, welche

an dem Cholesterin wahrgenommen worden sind. Denn der Umstand, daß durch Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure auf Cholesterin nicht ein, sondern mehrere Kohlenwasserstoffe sich bilden, die alle nach der Formel $C^{28}H^{23}$ zusammengesetzt sind, muß wohl so aufgefaßt werden, daß sie bei jener Zersetzung durch die Art des Zersetzungsmittels erzeugt werden, denn wenn diese Kohlenwasserstoffe im Cholesterin schon präexistirten, so müßten sie unter allen den Umständen, unter welchen dem Cholesterin aller Sauerstoff in Form von Wasser entzogen werden kann, gebildet werden, mag das Zersetzungsmittel seyn, welches es wolle. Allein Zwenger hat gefunden, daß bei der Zersetzung des Cholesterins durch Schwefelsäure drei, bei seiner Zersetzung durch Phosphorsäure nur zwei Kohlenwasserstoffe entstehen, und daß alle diese Kohlenwasserstoffe, trotz ihrer gleichen procentischen Zusammensetzung, in ihren physikalischen Eigenschaften wesentlich von einander abweichen.

Ich glaube daher die erwähnte Formel so lange als die einzig richtige betrachten zu dürfen, bis die Nothwendigkeit der Annahme einer complicirteren Zusammensetzung des Cholesterins nachgewiesen seyn wird. Es bleibt dabei immer noch möglich, das Cholesterin als das Hydrat eines Kohlenwasserstoffs ($C^{28}H^{23}$) zu betrachten, welcher im Moment seiner Abscheidung, je nach der Art der Umstände bei dieser Abscheidung, sich verschieden modificiren kann.

Ich gehe jetzt zu der Beschreibung der Versuche über, welche ich zur Darstellung und näheren Untersuchung der Destillationsproducte des Cholesterins angestellt habe. Zwar werfen die Resultate derselben kein neues Licht auf die Constitution desselben, allein sie begründen wenigstens die Ansicht, welche mich im vorhergehenden veranlaßt hat, die Formel $C^{28}H^{24}O + H$ für das Cholesterin festzuhalten, immer mehr.

Das Cholesterin verhält sich in der Hitze ganz verschieden, je nachdem dieselbe möglichst schnell verstärkt, oder möglichst niedrig erhalten wird. Anfänglich verliert es das

chemisch gebundene Wasser, welches zum Theil erst, wenn es theilweise geschmolzen ist, in Form von Gasblasen entweicht.

Steigert man, nachdem das Wasser entfernt ist, die Temperatur bis gegen den Kochpunkt des Quecksilbers, und erhält sie so constant, so nimmt das Cholesterin allmählig Gasgestalt an, bildet aber sogleich weisse Dämpfe, indem das gasförmige Cholesterin da, wo die Temperatur nicht so hoch ist, um es in Gasform zu erhalten, wieder flüssig und endlich wieder fest wird.

Geschieht der Versuch in einer Retorte, so ist der ganze Raum derselben mit weissen Nebeln erfüllt, und hat man den Versuch in der Weise angestellt, dass die ganze Kugel der Retorte bis zur Kochhitze des Quecksilbers erhitzt worden war, so sammelt sich im Halse derselben das Cholesterin in Gestalt eines feinen, weissen, leichten Schnees an, der da natürlich schmilzt, wo die Temperatur über 137° C. steigt.

Das so erhaltene Destillat riecht schwach nach einem der weiter unten erwähnten Destillationsproducte des Cholesterins, besteht aber fast ganz aus wasserfreiem Cholesterin, wie dieß aus der sogleich anzuführenden Elementaranalyse deutlich hervorgeht.

Chevreul¹⁾ führt übrigens schon an, dass das Cholesterin bei 360° C. sich im Vacuum ohne Zersetzung verflüchtigen lasse. Aus meinen Versuchen geht hervor, dasselbe stattfindet, wenn es beim Zutritt der Luft vorsichtig erhitzt wird. Es schien mir jedoch nicht unwichtig diese Angabe von Chevreul durch die Elementaranalyse zu bestätigen.

Zu dem Ende wurde das so gewonnene Cholesterin aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle zeigten genau die Form des Cholesterins. Durch Messung des Winkels, den die Kante der ausgedehntesten Fläche dieser tafelförmigen Krystalle bildeten, mittelst des Mikroskops wurde dieß vollständig erwiesen. Er war gleich $100^{\circ} 25'$.

1) *Recherches s. les corps gras* p. 153. *

0,2843 Grm. dieser an der Luft getrockneten Krystalle verloren beim vorsichtigen Schmelzen 0,1043 Grm. Wasser, was 5,03 Proc. beträgt. Die so getrockneten 0,270 Grm. lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom 0,8305 Grm. Kohlensäure und 0,2965 Grm. Wasser. Diefs beträgt 0,2265 Grm. Kohlenstoff und 0,0329 Grm. Wasserstoff, oder in 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	83,89	84,00	28 C
Wasserstoff	12,19	12,00	24 H
Sauerstoff	3,92	4,00	1 O
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Das aus Alkohol umkrystallisirte sublimirte Cholesterin war demnach genau nach der Formel $C^{26}H^{54}O + H$ zusammensetzt.

Wenn man das durch Schmelzen entwässerte Cholesterin über freiem Feuer schnell bis zum Kochen erhitzt, doch so, daß nur der Theil der Retorte, welcher von dem Cholesterin berührt wird, von der Spiritusflamme getroffen wird, so kann man drei verschiedene Stadien der Destillation unterscheiden. Zu Anfang derselben geht eine nicht unbedeutende Menge unzersetzten Cholesterins, jedoch schon gemengt mit etwas der Zersetzungsproducte desselben, über. Diefs ist an dem schnellen und krystallinischen Erstarren der destillirten Masse kenntlich. Der darauf übergehende Theil der Destillationsproducte ist terpenthinähnlich, undurchsichtig und enthält neben den letzten Destillationsproducten noch etwas Cholesterin und einen krystallisirbaren Körper, dessen ich später Erwähnung thun werde. Zuletzt aber geht eine durchsichtige, ölartige Flüssigkeit über, von deren Zusammensetzung ich zuerst sprechen will. Im Destillat findet sich etwas Wasser, welches nicht mehr Krystallwasser, sondern durch Zersetzung gebildetes Wasser ist. Gase bilden sich hierbei anfänglich gar nicht. Erst ganz gegen das Ende der Destillation, wenn schon Kohle sich abzuschcheiden anfängt, entwickelt sich etwas Gas.

Um den letzten Theil des Destillats, welches als ein gelb gefärbtes dickliches Oel erschien, zu untersuchen, kochte ich es mit wenig Alkohol aus, wobei sich beim Erkalten desselben, aufer einer dem angewandten Oele ähnlichen Substanz noch etwas Cholesterin ausschied. Das in Alkohol nicht gelöste wurde nochmals mit Alkohol gekocht, und das beim Erkalten sich abscheidende zur Analyse I. und II., das beim Verdunsten der Alkohollösung zurückbleibende zu der Analyse III. und IV. verwendet. Derjenige Theil der Destillationsproducte, welcher als in Alkohol ungelöst zurückblieb, wurde zur Analyse V. verwendet. Die Resultate dieser 5 Analysen waren folgende:

		I.	II.	III.	V.
Kohlenstoff	86,67	86,42	86,35	86,99	86,21
Wasserstoff	12,25	12,22	11,91	11,81	12,37
Sauerstoff	1,08	1,36	1,74	1,20	1,42
	100.	100.	100.	100.	100.

Nach diesen Analysen gelingt es nicht, diese Substanz durch Alkohol in verschiedene Körper von constanter Zusammensetzung zu zerlegen.

Ebenso wenig gelang es mir, den Rückstand in der Retorte, der übrigens braun gefärbt war und beim Erkalten zu einer festen, spröden, zerreiblichen Masse erstarrte und etwa bei 110° C. schmolz durch Aether und Alkohol in verschiedene Substanzen zu zerlegen. Ich löste ihn in Aether auf, worin er sich vollkommen löste, und fällte die Lösung zuerst mit wenig Alkohol, dann mit mehr Alkohol. Die so erhaltenen zwei Producte lieferten bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

	I.	II.
Kohlenstoff	86,75	86,80
Wasserstoff	11,07	11,13
Sauerstoff	2,18	2,07
	100.	100.

Da es mir auf diese Weise durch Alkohol und Aether nicht gelungen war, das letzte Destillationsproduct des Cholesterins in mehrere Substanzen zu zerlegen, versuchte ich,

obgleich es nach den angestellten Analysen selbst zweifelhaft war, ob dasselbe überhaupt nicht aus einer einfachen Substanz bestehe, es durch fractionirte Destillation zu zerlegen. Ich hatte jedoch indessen die Beobachtung gemacht, daß der Sauerstoff der Luft einen nicht unbedeutenden Einfluß auf dieselbe hat. Es färbte sich nämlich an der Luft violett oder braun, was ohne Zweifel einer Absorption von Sauerstoff zuzuschreiben ist.

Deshalb wendete ich fernerhin eine andere Methode der Darstellung der Destillationsproducte des Cholesterins an. Während ich nämlich das Cholesterin erhitzte, leitete ich fortdauernd einen langsamen Strom von Kohlensäure durch den Apparat, so daß bei der Destillation selbst der Sauerstoff gänzlich abgeschlossen wurde. Die letzte Portion des Destillats brachte ich darauf in ein mit einem Glaspfropf verschließbares Fläschchen, worin es mit trockenem Chlorcalcium anhaltend geschüttelt wurde, um das bei der Destillation gebildete Wasser zu entfernen, worauf es der fractionirten Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen wurde.

Bei dem zuerst zu beschreibenden Versuche wendete ich nicht Cholesterin, sondern den Rückstand von der vorher beschriebenen Destillation an, der nach den oben angeführten Analysen 86,8 Proc. Kohlenstoff und 11,1 Proc. Wasserstoff enthielt.

Das bei der Rectification dieser Destillationsproducte, in denen Wasser nicht fehlte, und die deshalb mit Chlorcalcium geschüttelt worden waren, zuerst übergehende Destillat war ein farbloses, sehr dünnflüssiges Oel, welches den Geruch der Destillationsproducte des Cholesterins im höchsten Grade besaß und sich an der Luft nicht veränderte. Es fing schon bei 100 C. an, allmählig, jedoch sehr langsam, überzugehen, und selbst bei 140° C. geschah die Destillation sehr langsam. Ich ließ die Temperatur der Flüssigkeit bei Darstellung dieses ersten Theils des Destillats nicht über 140° C. steigen. Hiernach war es nicht mehr zweifelhaft, daß der zuletzt übergehende Theil der Destillationsproducte des Cholesterins ein Gemenge zweier oder

mehrerer Stoffe seyn müsse. Die Elementaranalyse dieses ersten Destillats bestätigte dieß vollkommen. Die dazu verwendete Substanz war gleich nach ihrer Darstellung in einem Röhrchen aufgesogen worden, welches dann zugeschmolzt worden war.

0,201 Grm. desselben lieferten 0,6316 Grm. Kohlensäure und 0,2598 Grm. Wasser. Dieß beträgt in 100 Theilen:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	85,70	85,71	1 C
Wasserstoff	14,36	14,29	1 H
	<u>100,06.</u>	<u>100.</u>	

Diese Verbindung ist daher ein Kohlenwasserstoff, der aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, und mit dem ölbildenden Gase gleiche procentische Zusammensetzung hat.

Die zweite fractionirte Portion, welche zwischen 140° und 240° C. ohne Kochen übergegangen war, unterschied sich wesentlich von der ersten. Sie war nicht so dünnflüssig, gelblich, farbte sich an der Luft violett und endlich braungelb, und ihre Zusammensetzung wich bedeutend von der oben angeführten ab. Auch diese zur Analyse dienende Substanz war sogleich nach der Darstellung in einem Röhrchen eingeschlossen worden.

0,2015 Grm. lieferten 0,645 Grm. Kohlensäure und 0,226 Grm. Wasser. Die Zusammensetzung dieses Products war daher:

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	87,30	87,96	28 C
Wasserstoff	12,46	12,04	23 H
	<u>99,76.</u>	<u>100.</u>	

Später gelang es mir jedoch nicht, einen Körper von der Zusammensetzung des eben erwähnten Destillats zu erhalten, weshalb ich es für ein Gemenge halten zu dürfen glaube.

Bei fernerer Destillation bei noch höherer Temperatur ging ein dicker, öligter Körper über, den ich nicht als eine reine Substanz betrachtete, weil er ganz den Geruch des

ersten Destillats besafs, weshalb ich seine Analyse unterliefs.

Um zu ermitteln, welche Veränderung der Rückstand von der Destillation erlitten hatte, analysirte ich denselben. Vor der erneuten Destillation im Kohlensäurestrom enthielt er, wie oben erwähnt 86,8 Proc. Kohlenstoff und 11,1 Proc. Wasserstoff. Nach derselben fand ich bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3308 Grm. desselben lieferten 1,0652 Grm. Kohlensäure und 0,3235 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,2905 Grm. oder 87,82 Proc. Kohlenstoff und 0,0359 Grm. oder 10,85 Proc. Wasserstoff.

0,3095 Grm. gaben 0,996 Grm. Kohlensäure entsprechend 0,2716 Grm. Kohle oder 87,76 Proc. Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

0,2567 Grm. endlich lieferten 0,8274 Grm. Kohlensäure und 0,2463 Grm. Wasser, was 0,22565 Grm. Kohle und 0,0274 Grm. Wasserstoff, d. h. 87,90 Proc. Kohlenstoff und 10,68 Proc. Wasserstoff entspricht.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	87,82	87,76	87,90
Wasserstoff	10,85		10,68
Sauerstoff	1,33		1,42
	100.		100.

Diese Analysen beweisen, dafs durch die zweite Destillation dem nicht übergegangenen Theile des Cholesterins Wasserstoff und Sauerstoff entzogen wird, aber nicht in dem Verhältnifs, in welchem sie im Wasser enthalten sind. Die Menge des daraus abgeschiedenen Wasserstoffs ist im Verhältnifs zur Quantität des ausgesonderten Sauerstoffs gröfser, als diesem Verhältnifs entspricht.

Hierdurch erklärt sich, dafs bei der Zersetzung des Cholesterins in der Hitze ein Kohlenwasserstoff gebildet werden kann, welcher aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, während das Cholesterin selbst auf 28 At. Kohlenstoff nur 24 At. Wasserstoff enthält.

Um nun mit gröfserer Sicherheit die Zusammensetzung

der Destillationsproducte des Cholesterins selbst zu ermitteln, wendete ich eine neue Menge desselben an. Nachdem die ersten Producte der Destillation, nämlich Wasser, Cholesterin, und jene dickliche terpenthinähnliche Masse, deren Untersuchung weiter unten folgen wird, entfernt waren, wurde der Rückstand bei starkem Feuer destillirt. Es ging eine gelbliche Flüssigkeit über, die in der Kälte nur sehr schwer flüssig war, und die deshalb, um die geringe Quantität mit übergegangenen Wassers zu entfernen, mit Chlorcalcium in einem gut verschlossenen und fast gefüllten Fläschchen oft erwärmt werden mußte, wobei sie sich jedoch (ohne Zweifel unter Sauerstoffabsorption) stark bräunte.

Die so entwässerte Masse wurde der Rectification unterworfen. Das bei einer Temperatur bis 140° C. ohne Kochen der Flüssigkeit Uebergehende, welches so lange aufgefangen wurde, als noch wesentliche Mengen davon abdestillirten, wurde von Neuem einer Rectification im Kohlensäurestrom unterworfen und der erste Theil des Destillats für sich aufgefangen. Es hatte ganz die Eigenschaften des ersten Destillats, welches aus den Destillationsproducten des Destillationsrückstandes des Cholesterins gewonnen worden war. Das wesentliche derselben ist oben angegeben worden. Die Zusammensetzung stimmte vollkommen mit der dieses Products überein.

0,2617 Grm. desselben lieferten 0,8205 Grm. Kohlensäure und 0,3357 Grm. Wasser. Diefs entspricht 85,52 Proc. Kohlenstoff und 14,25 Proc. Wasserstoff.

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	85,52	85,71	1 C
Wasserstoff	14,25	14,29	1 H
	99,77.	100.	

Nachdem dieses erste Destillationsproduct entfernt worden war, wurde der Rückstand gleichfalls analysirt. Ich erhielt folgende Zahlen:

0,2124 Grm. desselben lieferten 0,6715 Grm. Kohlensäure

säure und 0,2494 Grm. Wasser, entsprechend 86,22 Proc. Kohlenstoff und 13,05 Proc. Wasserstoff.

Kohlenstoff	86,23
Wasserstoff	13,05
Verlust (Sauerstoff?)	<u>0,72</u>
	100.

Der Beschaffenheit dieses Products gemäß muß es ein Gemenge gewesen seyn. Es war etwas dickflüssiger als das vorher analysirte Product, besaß jedoch den Geruch desselben, und wenn es bei niederer Temperatur (etwa 150° C.) anhaltend im Kohlensäurestromer erhitzt wurde, so blieb eine geringe Menge eines dickflüssigen Oels zurück.

Nachdem der erste bei 140° C. allmählig übergehende Theil der mit Chlorcalcium entwässerten Destillationsproducte des Cholesterins entfernt worden war, wurde der Rückstand in der Retorte im Kohlensäurestromer anhaltend bei 240° C. erhitzt. Das so erhaltene Destillat wurde entfernt und nun fing ich eine neue Portion des Destillats auf, welches bei dieser Temperatur nur äußerst langsam überging. Es bildete ein blaß gelbliches, dickliches Oel, das Aehnlichkeit mit fetten Oelen hatte. An der Luft wurde es allmählig braungelb und fast terpenthinartig.

0,183 Grm. dieses Körpers gaben 0,5893 Grm. Kohlen-säure und 0,1887 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,1607 Grm. Kohlenstoff und 0,021 Grm. Wasserstoff, d. h. 87,83 Proc. Kohlenstoff und 11,42 Proc. Wasserstoff.

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	87,83	88,42	28 C
Wasserstoff	11,48	11,58	22 H
	<u>99,31.</u>	<u>100.</u>	

Nachdem diese Substanz einige Tage an der Luft gestanden hatte, war ihre Farbe und ihre Zusammensetzung wesentlich anders geworden; sie war braun geworden und dicklicher als vorher.

Zwei Portionen, die nach einander abdestillirt worden waren, hatten folgende Zusammensetzung:

I. 0,3917 Grm. lieferten 1,253 Grm. Kohlensäure und 0,3915 Grm. Wasser, entsprechend 87,24 Proc. Kohlenstoff und 11,11 Proc. Wasserstoff.

II. 0,3413 Grm. gaben 1,093 Grm. Kohlensäure und 0,3412 Grm. Wasser. Diefs entspricht 87,34 Proc. Kohlenstoff und 11,11 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.
Kohlenstoff	87,24	87,34
Wasserstoff	11,11	11,11
Sauerstoff	1,65	1,55
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Es ist klar, dafs diese Substanz an der Luft nicht allein Sauerstoff angezogen, sondern auch etwas Wasserstoff in Form von Wasser verloren hatte, welches ohne Zweifel an der Luft abgedunstet war. Wahrscheinlich ist daher auch, dafs das bei 240° C. übergehende Destillat der Destillationsproducte des Cholesterins ein reiner Kohlenwasserstoff ist, der jedoch trotz aller Sorgfalt bei meinem Versuche etwas Sauerstoff aufgenommen hatte. Bringt man die geringe, bei der Analyse gefundene Menge Sauerstoff in Abzug, so stimmt sie ziemlich mit der Formel $C^{28}H^{22}$ überein. Hier zur Vergleichung die so gefundenen Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet:
Kohlenstoff	88,70	88,42
Wasserstoff	11,30	11,58
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Dafs hierbei die Menge des Wasserstoffs noch etwas zu gering ausfällt, mag darin seinen Grund haben, dafs auch hier schon die Oxydation mit einer geringen Wasserabscheidung verbunden war, wie dieses bei längerer Einwirkung der Luft auf diesen Körper bestimmt stattfindet.

Um nun nach diesen Vorversuchen die Destillationsproducte des Cholesterins in etwas gröfserer Menge zu gewinnen, wendete ich etwa drei Loth desselben an, trennte die ersten noch Cholesterin, überhaupt noch feste Stoffe, enthaltenden Portionen, und fing das nun folgende Destil-

lat für sich auf. Um das flüchtige Product dieser Destillation anfangs möglichst rein zu gewinnen, unterwarf ich es, nachdem, wie schon beschrieben worden ist, durch Chlorcalcium das Wasser entfernt worden war, bei 110° C. im Kohlensäurestrom der Rectification. Es ging sehr allmählig ein farbloses, sehr dünnflüssiges Oel über, das ich für rein hielt und es deshalb der Analyse unterwarf.

0,209 Grm. desselben lieferten 0,660 Grm. Kohlensäure und 0,260 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,180 Grm. Kohlenstoff und 0,0289 Grm. Wasserstoff, d. h. 86,12 Proc. Kohlenstoff und 13,83 Proc. Wasserstoff.

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	86,12	85,71	1 C
Wasserstoff	13,83	14,29	1 H
	99,95.	100.	

Aus der Analyse folgt, daß das so gewonnene Destillat noch nicht vollständig rein war. Es konnte jedoch nur sehr wenig des an Kohlenstoff reicheren und an Wasserstoff ärmeren Destillationsproducts des Cholesterins enthalten. Um es davon zu trennen, unterwarf ich es der Rectification. Ich erhitzte es jedoch in diesem Falle schneller, um seinen Kochpunkt zu bestimmen, bis zum ziemlich lebhaften Kochen. Schon bei 100° C. fingen Oeltröpfchen in dem Halse der Retorte sich zu zeigen an. Bei 140° C. entwickelten sich von der Oberfläche eines um die Thermometerkugel gewickelten Platindrahtes Dampfbläschen, aber erst bei 175° C., auf welchem Punkte das Thermometer lange Zeit constant blieb, kam die Flüssigkeit in volles Kochen; dies muß der wahre Kochpunkt derselben seyn. Die vollständige Richtigkeit desselben kann ich jedoch nicht verbürgen, da der Versuch mit noch nicht ganz reiner Substanz angestellt wurde und es mir nicht gelang, so viel von dem vollkommen reinen Kohlenwasserstoffe zu erübrigen, um denselben damit wiederholen zu können. Wahrscheinlich liegt der Kochpunkt einige Grade unter 175° C.

Das so gewonnene Destillat brennt mit hell leuchtender, rufsender Flamme, ist vollständig farblos, färbt sich

nicht an der Luft, riecht stark, dem Steinkohlentheer ähnlich, und ist leichter als Wasser. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol nicht ganz leicht löslich. In Aether dagegen löst es sich leicht auf. Die alkoholische Lösung wird durch Vermischen mit Wasser milchig gefällt.

Die Analyse des zwischen 110° und 175° C. übergegangenen Productes lieferte folgende Zahlen:

Aus 0,254 Grm. erhielt ich 0,795 Grm. Kohlensäure und 0,3297 Grm. Wasser. Diefs entspricht 85,35 Proc. Kohlenstoff und 14,42 Proc. Wasserstoff.

Bei der Analyse des zwischen 175° und 178° übergegangenen Destillats erhielt ich folgende Zahlen:

0,2235 Grm. ergaben 0,7025 Grm. Kohlensäure, und 0,2885 Grm. Wasser. Diefs entspricht 85,73 Proc. Kohlenstoff und 14,34 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.	Berechnet:	
Kohlenstoff	85,35	85,72	85,71	1 C
Wasserstoff	14,42	14,34	14,29	1 H
	99,77.	100,06.	100.	

Bei fernerer Destillation stieg die Temperatur der Flüssigkeit von 178° bis 200° C. Es ging ein immer noch fast farbloses und dünnflüssiges Oel über, welches folgende Zusammensetzung hatte:

0,2275 Grm. lieferten 0,719 Grm. Kohlensäure und 0,2755 Grm. Wasser, entsprechend 0,1961 Grm. Kohlenstoff und 0,0306 Grm. Wasserstoff oder 86,20 Proc. Kohlenstoff und 13,45 Proc. Wasserstoff.

Die Zusammensetzung dieses Destillats weicht demnach schon wesentlich von dem zuerst erhaltenen ab. Es enthielt neben dem oben erwähnten Kohlenwasserstoff schon etwas des schwerer flüchtigen, an Kohlenstoff reicheren Destillationsproducts des Cholesterins.

Aus diesen Untersuchungen geht unzweifelhaft hervor, daß das leichtest flüchtige Product der trockenen Destillation des Cholesterins, abgesehen vom Wasser, ein Kohlenwasserstoff ist, der aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff besteht.

Welche Formel diesem Körper zukommt, habe ich leider nicht ermitteln können. Die Atomgewichtsbestimmung solcher Kohlenwasserstoffe ist bekanntlich in der Regel nicht auszuführen. Gewöhnlich läßt sich allein durch die Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes derselben eine Formel für sie feststellen. Ich besaß jedoch nach Vollendung aller Versuche nicht mehr so viel des reinen Kohlenwasserstoffs, um dieselbe ausführen zu können. Die Feststellung einer Formel für diesen Körper muß ich daher späteren Versuchen überlassen.

Der Rückstand, welcher blieb, nachdem die flüssigen Destillationsproducte des Cholesterins so lange bei 110° C. im Kohlensäurestrom e erhitzt worden waren, als noch wesentliche Mengen eines dünnflüssigen Oels übergingen, wurde gleichfalls im Kohlensäurestrom bis 240° C. erhitzt, und das Destillat so lange verworfen, bis ein dickliches Oel überging. Darauf wurde das Destillat in verschiedenen Portionen aufgefangen und analysirt.

Erstes Destillat: 0,2048 Grm. lieferten 0,6552 Grm. Kohlensäure und 0,2178 Grm. Wasser, entsprechend 87,25 Proc. Kohlenstoff und 11,82 Proc. Wasserstoff.

Zweites Destillat: 0,1993 Grm. gaben 0,638 Grm. Kohlensäure und 0,2113 Grm. Wasser. Diefs entspricht 87,31 Proc. Kohlenstoff und 11,79 Proc. Wasserstoff.

Drittes Destillat: Aus 0,228 Grm. erhielt ich 0,7307 Grm. Kohlensäure und 0,2397 Grm. Wasser, entsprechend 87,41 Proc. Kohlenstoff und 11,68 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	87,25	87,31	87,41
Wasserstoff	11,82	11,79	11,68
Verlust (Sauerstoff)	0,93	0,90	0,91
	100.	100.	100.

In diesen Producten fand ich also constant noch fast 1 Proc. Sauerstoff, welchen ich jedoch nicht als ihm wesentlich angehörend betrachten zu dürfen glaube. Ich schreibe seine Gegenwart vielmehr einer Verunreinigung zu. Wollte man nach den gefundenen Zahlen eine Formel berechnen,

so würde sie eine solche Anzahl von Kohlenstoffstomen enthalten, daß man dadurch nothwendig zu der Annahme geführt wird, daß die untersuchten Destillationsproducte noch Gemenge waren. Die Formel nämlich, welche zugleich nahe den gefundenen Zahlen entspräche und doch auch leicht auf die des Cholesterins zurückgeführt werden könnte, wäre $C^{140}H^{111}O$. Diese verlangt

Kohlenstoff	87,59	140 C
Wasserstoff	11,58	111 H
Sauerstoff	0,83	1 O
	100.	

Nähme man an, daß dieser Körper wirklich aus $C^{140}H^{111}O$ bestünde, so könnte man sich die Zersetzung des Cholesterins einfach auf die Weise vor sich gehend denken, daß 6 Atome Cholesterin zerfallen in einen Atom des oben erwähnten Kohlenwasserstoffs (dessen Formel angenommen zu $28C\ 28H$) und einen Atom dieses Körpers, während 5 Atome Wasser ausgeschieden werden.

6 At. Cholesterin	$C^{168}H^{144}O^6$
1 At. Kohlenwasserstoff	$C^{28}H^{28}$
5 At. Wasser	H^5O^5
	<hr/>
	$C^{140}H^{111}O^1$

Allein diese Rechnung ist namentlich deshalb nicht stichhaltend, weil die Zusammensetzung des Rückstandes von der Destillation des Cholesterins nicht mit dieser Vorstellungsweise in Uebereinstimmung zu bringen ist.

Ich glaube daher annehmen zu dürfen, daß dieser Körper ein Gemenge von einem Kohlenwasserstoff mit einer sauerstoffhaltigen Substanz ist. Der Kohlenwasserstoff besteht wahrscheinlich aus $C^{28}H^{22}$. Bei der leichten Veränderlichkeit dieses Körpers an der Luft ist es mir nicht gelungen, die Richtigkeit dieser Annahme durch Versuche nachzuweisen.

Berechnet man die Zusammensetzung der analysirten Destillationsproducte nach Abzug des Sauerstoffs, so findet man, daß sie am besten mit der Formel $C^{28}H^{22}$ übereinstimmt.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
Kohlenstoff	88,07	88,10	88,21	88,42	28 C
Wasserstoff	11,93	11,90	11,79	11,58	2 H
	100.	100.	100.	100.	

So viel geht mit Sicherheit aus meinen Versuchen hervor, daß das Cholesterin bei der trocknen Destillation unter Wasserverlust in einen im Verhältniß zum Kohlenstoffgehalt wasserstoffreichere und in wasserstoffärmere Körper zerfällt. Diese letzteren aber sind durch bloße Destillation nicht sauerstofffrei darzustellen, weil sie oder vielleicht vielmehr nur einer derselben ihn sehr fest gebunden halten.

Doch glaube ich bemerkt zu haben, daß sie immer mehr davon verlieren, je langsamer und je öfter die Destillation ausgeführt wird. Deshalb versuchte ich aus den Rückständen, welche bei den verschiedenen Destillationen geblieben waren und die alle frei waren, von dem aus gleichen Atomen bestehenden Kohlenwasserstoff auf folgende Weise ein reineres Product zu erhalten:

Ich brachte sie in ein Kölbchen mit einem etwa drei Zoll langen Halse, verschloß die Oeffnung desselben mit einem Kork, welcher daran ein rechtwinklig gebogenes Rohr befestigte und stellte es nun so auf, daß sein Hals gegen die Horizontale etwas geneigt war. Darauf wurde die im Kölbchen befindliche Substanz heftig über einer Spirituslampe so erhitzt, daß die Flamme denselben nur da berührte, wo die Substanz sich befand. Hierdurch wurde bewirkt, daß die schwerer flüchtigen Destillationsproducte immer wieder in den Kolben zurückfließen mußten. Es ging mit wenig Wasser ein dickflüssiger Körper über, der vollkommen farblos war, an der Luft sich bräunte und der mit Chlorcalcium vom Wasser befreit im Kohlensäurestrom rectificirt wurde. Es ging zuerst eine nicht unbedeutende Menge des bei 175° C. kochenden Kohlenwasserstoffs über, und das bei 240° übergehende Destillat, welches ganz die äußere Beschaffenheit der früher erhaltenen Producte besaß, war kaum gelb gefärbt, bräunte sich an der Luft,

war dickflüssig, wie ein fettes Oel, in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich, in Aether leicht löslich, liefs sich durch Wasser aus der alkoholischen Lösung milchig fällen und wurde durch kaustisches Kali nicht gelöst.

Die Zusammensetzung dieser Substanz wich etwas, jedoch nur unbedeutend, von der früher gewonnenen Destillate ab. Die beiden analysirten Proben waren nach einander aufgefangen worden.

I. 0,2858 Grm. lieferten 0,9185 Grm. Kohlensäure und 0,2905 Grm. Wasser, entsprechend 87,65 Proc. Kohlenstoff und 11,30 Proc. Wasserstoff.

II. 0,1865 Grm. gaben 0,5997 Grm. Kohlensäure und 0,1888 Grm. Wasser. Diefs entspricht 87,70 Proc. Kohlenstoff und 11,26 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.
Kohlenstoff	87,65	87,70
Wasserstoff	11,30	11,25
Sauerstoff	1,05	1,05
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Diese Substanz enthält demnach fast $\frac{1}{2}$ Proc. mehr Kohlenstoff und ebenso viel Wasserstoff weniger, als das bei der vorherigen Destillation erhaltene Product. Bringt man jedoch den Sauerstoffgehalt in Abzug, so stimmt die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffs doch ziemlich genau mit der Formel $C^{28}H^{22}$. Man erhält nämlich:

	I.	II.	Berechnet:	
Kohlenstoff	88,58	88,63	88,42	28 C
Wasserstoff	11,42	11,37	11,58	22 H
	<u>100.</u>	<u>100.</u>	<u>100.</u>	

Allerdings ist der Wasserstoffgehalt etwas geringer, als die Rechnung verlangt, allein diefs könnte davon herrühren, dafs bei der Destillation der Sauerstoff der Luft nicht abgehalten werden konnte. Es war daher möglich, dafs dieses Element unter Wasserbildung aufgenommen worden war. Indessen jetzt zu erwähnende Versuche scheinen noch eine andere Erklärung für diese Erscheinung darzubieten.

Wenn man die Destillation des Cholesterins so lange fortsetzt, bis nur noch etwa $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{12}$ der angewendeten Menge desselben in der Retorte zurückbleibt, so ist dieser Rückstand nicht mehr vollkommen in Aether auflöslich. Es bleibt eine geringe Menge desselben ungelöst zurück, wenn man ihn in Aether zu lösen sucht. Wäscht man ihn anhaltend mit Aether aus, so erhält man ein braunes, sammtähnlich erscheinendes, sehr lockeres Pulver, das in Aether äußerst schwer mit gelber ins Grünliche spielender Farbe löslich ist, in kaltem und kochendem Wasser und Alkohol sich nicht auflöst, und auch von kaltem und selbst kochendem kaustischen Kali nicht angegriffen wird. Dieser Körper war offenbar noch nicht rein, denn die ätherische Lösung hinterließ einen geringen orangegelben, ins Bräunliche ziehenden Rückstand, der leicht sich zerreiben ließ, während der in Aether nicht gelöste Theil dunkelbraun gefärbt war. Die geringe Menge der mir zu Gebote stehenden Substanz erlaubte mir nicht, eine Reinigung derselben zu versuchen.

Die Analyse dieses Körpers lieferte folgende Zahlen:

0,1725 Grm. gaben 0,5755 Grm. Kohlensäure und 0,0822 Grm. Wasser, während 0,0052 Grm. Asche in dem zur Verbrennung dienenden Schiffchen zurückblieben. 0,1673 Grm. aschfreier Substanz enthielten daher 0,157 Grm. Kohlenstoff und 0,00913 Grm. Wasserstoff. Diefs entspricht 93,84 Proc. Kohlenstoff und 5,44 Proc. Wasserstoff.

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	93,81	94,74	3 C
Wasserstoff	5,46	5,26	H
	99,27.	100.	

Die Resultate dieser Analyse weisen nach, dafs bei sehr anhaltender Erhitzung des Cholesterins ein Körper gebildet wird, der im Verhältnifs zum Kohlenstoff viel weniger Wasserstoff enthält, als das Cholesterin selbst. Die Bildung des aus gleichen Atomen Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden flüchtigen Körpers kann daher auch in diesem Umstande seine Erklärung finden. Es ist dann auch

nicht mehr räthselhaft, dafs selbst, nachdem bei der Destillation des Cholesterins der grösste Theil übergegangen ist, der Rückstand bei erneutem Erhitzen immer wieder jenen Kohlenwasserstoff liefert.

Der Gedanke, dafs ebenso, wie die längere Dauer der Einwirkung der Hitze, so auch eine stärkere Hitze zur Bildung dieses letzteren Stoffs beitragen möchte, brachte mich dahin, die Producte zu untersuchen, welche sich bilden, wenn die Dämpfe des Cholesterins durch schwach glühende Röhren geleitet werden.

Zunächst brachte ich den Rückstand von früheren Destillationen des Cholesterins in das zugeschmolzene Ende eines Rohrs. Das andere Ende desselben verschlofs ich mit einem Kork, durch welchen ein Will'scher Kugelapparat daran befestigt wurde, und mit diesem endlich verband ich ein zweifach gebogenes Rohr, um die entweichenden Gase über Wasser oder Quecksilber auffangen zu können. Als darauf der leere Theil des Rohres in einem Liebig'schen Ofen zwischen Kohlen schwach glühend gemacht worden war, erhitze ich die Substanz allmähig so, dafs die Destillationsproducte langsam durch das Rohr streichen mußten. Hierbei entwickelte sich viel Gas, in dem Will'schen Apparate sammelte sich eine schwarze, dickliche, fast theerartige Substanz in nur geringer Menge und etwas Wasser an, und das Rohr fand sich nach Beendigung des Versuchs stark mit Kohle belegt.

Da hiernach meine Vermuthung sich nicht bestätigt hatte, und die Menge des erhaltenen theerartigen Products nicht genügte, um irgend Versuche damit anzustellen, so mußte ich mich begnügen von den Producten dieses Versuchs nur das Gas zu untersuchen.

Dieses Gas brannte mit blauer, an der Spitze gelblicher Flamme, die jedoch nur wenig leuchtete, verminderte durch Schütteln mit Kalihydrat sein Volumen nicht, enthielt daher keine Kohlensäure und konnte demnach nur die beiden Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Kohlenoxydgas enthalten.

Als ich eine unbestimmte Menge dieses Gases durch einen Verbrennungsapparat trieb, waren die Producte der Verbrennung 0,3555 Grm. Kohlensäure und 0,233 Grm. Wasser. Diefs entspricht in 100 Theilen 78,93 Kohlenstoff und 21,07 Wasserstoff.

	Gefunden:	Berechnet CH ² :	Berechnet CH:
Kohlenstoff	78,93	75,0	85,71
Wasserstoff	21,07	25,0	14,29
	<u>100.</u>	<u>100,</u>	<u>100.</u>

Nach diesem Resultat ist die Gegenwart des Wasserstoffs in diesem Gasgemenge höchst unwahrscheinlich, denn es brannte wie Grubengas, müßte aber in diesem Falle viel Leuchtgas enthalten, wenn die gefundene Zusammensetzung desselben damit in Uebereinstimmung gebracht werden sollte.

Demnach glaubte ich nur noch die Gegenwart der beiden Kohlenwasserstoffe und des Kohlenoxydgases in dem Gasgemenge annehmen zu dürfen. Um die Vermuthung zu bestätigen, daß nur erstere beiden dasselbe zusammensetzten, die um so näher lag, als der geringe Sauerstoffgehalt des Destillationsrückstandes des Cholesterins offenbar als Wasser fortgegangen war, schlug ich folgenden Weg ein:

Unter der Voraussetzung, diese Vermuthung sey richtig und mit Zugrundelegung des oben angegebenen Verhältnisses von Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben, läßt sich nach bekannter Methode berechnen, daß das Gasgemenge aus 36,68 Gewichtstheilen Leuchtgas und 63,32 Gewichtstheilen Grubengas bestehen müsse. 100 Volume eines solchen Gemenges brauchen aber 224,8 Volume Sauerstoff zur Verbrennung. Verpufft man es also mit einem Uebermaafs von Sauerstoff, so müssen bei Anwendung von 100 Volumen desselben nach Absorption der durch die Verbrennung entstandenen Kohlensäure durch kaustisches Kali 324,8 Volume des Gases verschwinden. Ich fand, daß bei Anwendung von 47 Volumen des Gases auf die angegebene Weise 152 Volume verschwanden, d. h. 323,4

Maafs auf 100 Maafs des angewendeten Gasgemenges. Hätte es aus Grubengas und Kohlenoxydgas bestanden, so würden auf 100 Volume Gas nur 285,5 Volume haben verschwinden können¹⁾).

Hiernach ist wohl erwiesen, dafs das untersuchte Gas wirklich ein Gemenge von Grubengas und ölbildendem Gas ist; denn jene geringe Differenz zwischen der gefundenen und berechneten Volumverminderung von 1,5 Volumen kann wohl mit Recht dem Umstande zugeschrieben werden, dafs durch Diffusion während der Dauer des Versuchs sich etwas atmosphärische Luft dem Gase beigemengt hatte.

Bei Anwendung noch unveränderten Cholesterins waren die Resultate dieses Versuchs genau dieselben. Nur war natürlich die Menge des gebildeten Wassers gröfser.

Ich gehe jetzt zu der Beschreibung der Versuche über, welche ich zur Untersuchung des dicklichen, undurchsichtigen zweiten Destillats des Cholesterins angestellt habe. Schon oben erwähnte ich, dafs es noch Cholesterin enthalte. Daneben enthält es aber noch einen anderen Körper in sehr geringer Menge, den rein zu erhalten ziemlich schwer ist.

Da ich bei Vorversuchen fand, dafs dieser neue Körper schwer aber doch löslich in kaltem Alkohol ist, so schien es mir überflüssig, das erste zumeist aus Cholesterin bestehende Destillat des Cholesterins von dem zweiten zu trennen, namentlich da es unmöglich ist, die Destillationsproducte so zu fractioniren, dafs das zweite Product der Destillation vollkommen frei von Cholesterin ist. Deshalb destillirte ich das Cholesterin so lange, bis das Uebergehende im Halse der Retorte nicht mehr trübe wurde. Das so gesammelte Destillat kochte ich mit vielem Alkohol aus, und liefs die Lösung, ohne sie abzufiltriren, erkalten, worauf das ausgeschiedene Cholesterin mittelst Leinewand abge-

1) Bei diesen Rechnungen ist das spec. Gewicht des Grubengases gleich 0,559, das des ölbildenden Gases = 0,98039, und das des Kohlenoxydgases = 0,97269 angenommen worden.

prefst wurde. Da es jedoch offenbar noch etwas von dem Stoffe enthielt, den zu gewinnen meine Aufgabe war, was daran zu erkennen war, dafs den Krystallblättchen des Cholesterins kleine weifsliche Körner beigemengt waren, die, unter dem Mikroskop betrachtet, als aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehend, erschienen, so behandelte ich es noch einmal auf dieselbe Weise mit Alkohol.

Beim allmäligen Eindunsten dieser Lösung an der Luft setzten sich aus derselben Oeltropfen und gleichzeitig Krystalle ab. Letztere wurden möglichst vollkommen von jenen getrennt und zwischen Fließpapier geprefst. Der grösste Theil der flüssigen Destillationsproducte blieb in der alkoholischen Mutterlauge gelöst. Daher gelang es, die erhaltenen Krystalle durch mehrmaliges Umkrystallisiren derselben beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung ohne bedeutenden Verlust von den anhängenden öligen Körpern gänzlich zu befreien.

Da jedoch das Cholesterin in kaltem Alkohol nicht unlöslich ist, so konnte dem in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirenden Körper noch etwas Cholesterin beigemengt seyn. In den zuletzt abgeschiedenen Krystallen waren in der That schon mit bloßem Auge Krystallblättchen zu erkennen, die unter dem Mikroskop ganz wie Cholesterin erschienen. Die Messung der Winkel einiger derselben, die hinreichend deutlich ausgebildet waren, bestätigte ihre Identität mit dem Cholesterin.

Um dieselben zu entfernen, kochte ich jenes Krystallgemenge mit wenig Alkohol aus. Es blieb ein Stoff zurück, der in Alkohol nur wenig löslich war, und der mit so wenig desselben gekocht, dafs er sich nicht ganz lösen konnte, als eine ölähnliche Substanz am Boden des Schälchens sich ansammelte, welche beim Erkalten erst nach langer Zeit erstarrte, während aus der Lösung concentrisch gruppirte Nadeln anschossen. Die Menge dieses Körpers war jedoch so gering, dafs ich keine Versuche damit anstellen konnte. Sie betrug nur wenige Milligramme.

Aus der Lösung in Alkohol schied sich beim Erkalten

wieder ein Gemenge von in concentrisch gruppirten Nadeln und in Blättchen anschiefsenden Krystallen aus. Letztere konnten jedoch nicht mehr unter dem Mikroskop als Cholesterin erkannt werden.

Deshalb vermuthend, dafs diese Kryställchen nicht Cholesterin seyen, krystallisirte ich die Mischung von nadelförmigen und blättrigen Krystallen um, um geringe Mengen etwa noch vorhandenen Cholesterins zu entfernen. Darauf löste ich sie in Aether, versetzte die ätherische Lösung mit etwas Alkohol und überliefs die Mischung in einem hohen mit Papier bedeckten Gefäfse der freiwilligen Verdunstung. Nach einigen Tagen hatten sich jene blättrigen Krystalle fast frei von den in concentrisch gruppirten Nadeln anschiefsenden ausgesondert. Ich trennte sie von der Mutterlauge und wusch sie mit Alkohol. Die ganze Menge derselben betrug nur 0,2 Grm., so dafs ich nicht wagte sie durch Umkrystallisiren zu reinigen, weil ich fürchten mußte eine für die Analyse zu geringe Menge übrig zu behalten. Ausserdem kam es mir zunächst darauf an, zu ermitteln, ob die so abgeschiedene Substanz Cholesterin, oder ein Kohlenwasserstoff sey, denen ähnlich, welche Zwenger durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Phosphorsäure auf Cholesterin erhalten hat. Hierüber, mittelst des Mikroskops, zur Entscheidung zu kommen, gelang mir nicht, da die Krystalle theils unvollkommen ausgebildet erschienen, theils scheinbar ganz andere Winkel besaßen, als dem Cholesterin eigen sind.

Als sie zum Zweck der Analyse im Luftbade erhitzt wurden, erhielten sie ein matteres, weißlicheres Ansehen, sinterten schon bei 100° C. ein wenig zusammen, waren aber bei 130° C. noch nicht geschmolzen. Die Schmelzung trat jedoch zwischen 130° und 140° C. ein.

0,2003 Grm. dieser Substanz lieferten 0,617 Grm. Kohlenensäure und 0,218 Grm. Wasser. Diefs entspricht 0,1688 Grm. oder 84,02 Proc. Kohlenstoff und 0,0242 Grm. oder 12,08 Proc. Wasserstoff.

	Gefunden:	Berechnet:	
Kohlenstoff	84,02	84,00	28 C
Wasserstoff	12,08	12,00	24 H
Sauerstoff	3,90	4,00	1 O
	100.	100.	

Hiernach muß der Hauptbestandtheil dieser Substanz Cholesterin gewesen seyn. Der Umstand, daß der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch ausgefallen ist, während er sonst etwas zu gering auszufallen pflegt, scheint darauf hinzuweisen, daß ein an Kohlenstoff reicherer Körper beige- mengt war. Die Ansicht, daß der beigemengte Stoff ein Kohlenwasserstoff sey, gewinnt daher hierdurch an Wahr- scheinlichkeit.

Als die Lösung, welche die eben erwähnten Cholesterin- krystalle abgesetzt hatte, eingedunstet wurde, blieb ein wei- ßer Körper zurück, der sich in nicht zu viel verdünntem Spiritus nicht vollkommen auflöste. Es blieb ein Rückstand, der im Alkohol untersank und im kochenden Alkohol ge- schmolzen blieb, also nicht aus Cholesterin bestehen konnte. Der heiße Alkohol wurde von den ölähnlichen Tröpfchen abgossen, eingedunstet und der Rückstand noch einmal mit etwas weniger noch etwas verdünnterem Spiritus ausgekocht. Es blieben von Neuem kleine Oeltröpfchen ungelöst, welche mit den erst erhaltenen vereinigt nochmals mit wenig ver- dünntem Alkohol ausgekocht wurden, um möglichst alles Cholesterin zu entfernen. Endlich löste ich die hierin un- gelöst gebliebene Substanz in starkem, heißem Alkohol, wor- auf sie sich beim Erkalten in Form kleiner Krystallgruppen wieder ausschied, die unter dem Mikroskop als concentrisch gruppirte Nadeln erschienen.

Leider habe ich diesen Körper nicht der Elementarana- lyse unterwerfen können, da die ganze Menge der so ge- wonnenen Substanz noch nicht ganz 0,1 Grm. betrug. Aus den Eigenschaften derselben scheint jedoch hervorzugehen, daß er das von Zwenger¹⁾ zuerst beschriebene 'Cho- lesteron ist, welches er durch Einwirkung von Phosphor-

1) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 69, S. 348. *

säure auf Cholesterin erhalten hat. Denn er krystallisirt wie dieses in Nadeln, die jedoch wegen der geringen Menge, welche ich erhielt, bei meinen Versuchen nur sehr klein waren, schmilzt bei 69°C. , während dieses nach Zwenger bei 68°C. flüssig wird, erstarrt aber erst nach völligem Erkalten und nach längerer Zeit, brennt mit rufsender Flamme, wird durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt, ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in kochendem jedoch leichter löslich, und zwar um so leichter, je stärker der Alkohol ist. Beim Erkalten krystallisirt er größtentheils heraus. Aether, ätherische und fette Oele lösen ihn leicht. Er ist geruch- und geschmacklos, und läßt sich fast unverändert destilliren. Diefs sind genau dieselben Eigenschaften, welche Zwenger seinem *Cholesteron zutheilt. Ich glaube daher, auch ohne die Elementaranalyse ausgeführt zu haben, die Identität der so gewonnenen Substanz mit dem *Cholesteron als erwiesen betrachten zu können.

Nur in einem Punkte fand ich einen Unterschied in den Eigenschaften des *Cholesterons und der von mir aus den Destillationsproducten des Cholesterins erhaltenen krystallisirbaren Substanz. Zwenger giebt nämlich an, daß jenes leichter als Wasser sey. Dieses aber sinkt im Wasser, wenn auch außerordentlich langsam, unter. Diefs fand jedoch nur statt, wenn ich es im geschmolzenen Zustande unter Wasser erstarren ließ. Wurde es dagegen im festen Zustande mit Wasser geschüttelt, so trat es ebenfalls äußerst langsam an die Oberfläche des Wassers, was wahrscheinlich nur von kleinen Mengen anhängender Luft veranlaßt wird. Wahrscheinlich hat Zwenger den Versuch auf diese Weise angestellt. Das Resultat würde in diesem Falle den Schluss, daß das *Cholesteron leichter als Wasser sey, nicht begründen.

Schließlich will ich die Resultate meiner Arbeit nochmals kurz zusammenstellen.

1. Das aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene Cholesterin

lesterin enthält 4,3 Proc. (gef. 4,6 — 4,9 Proc.) chemisch gebundenes Wasser.

2. Das aus der mit Alkohol versetzten ätherischen Lösung krystallisirte Cholesterin enthält gleichfalls 4,31 Proc. Wasser. Eine andere Verbindung mit Wasser, die etwa 2,9 Proc. davon enthielte, existirt nicht.

3. Es ist kein Grund vorhanden, für das wasserfreie Cholesterin mit Schwendler und Meissner die Formel $C^{84}H^{72}O^3$ anzunehmen.

4. Noch weniger ist die von Zwenger aufgestellte Formel $C^{81}H^{69}O^3$ anzunehmen.

5. Die Formel $C^{28}H^{24}O + H$ stimmt mit allen Erscheinungen, welche die bisher bekannten Zersetzungsproducte des Cholesterins bieten, so weit überein, daß man durch ihre Einfachheit genöthigt wird, sie vorläufig als die einzig richtige anzusehen.

6. Das Cholesterin ist bei der Hitze des kochenden Quecksilbers nicht bloß im luftleeren Raume, wie schon Chevreul fand, sondern auch bei Luftzutritt sehr langsam unverändert destillirbar.

7. Bei der Destillation des Cholesterins bei stärkerer Hitze geht zuerst etwas verunreinigtes Cholesterin über; dann folgt ein Gemenge von wenig Cholesterin und ebenfalls sehr wenig Cholesteron mit den zuletzt übergelenden Destillationsproducten, endlich ein dickflüssiges klares Oel, aus welchem durch fractionirte Destillation ein aus gleichen Atomen bestehender dünnflüssiger Kohlenwasserstoff abgeschieden werden kann, dessen Hauptmasse jedoch aus einem Sauerstoff schnell absorbirenden, wahrscheinlich nach der Formel $C^{28}H^{22}$ zusammengesetzten, dickflüssigen Körper besteht.

8. Bei der Destillation wird der Rückstand in der Retorte allmähig immer reicher an Kohlenstoff und immer ärmer an Wasserstoff. Er enthält kein Cholesterin mehr. Hat man den größten Theil der Substanz abdestillirt, so enthält er einen in Aether wenig löslichen, an Kohlenstoff

sehr reichen braunen Körper, der nur 4,5 Proc. Wasserstoff enthält, und der vielleicht aus C^3H besteht.

9. Werden die Dämpfe des Cholesterins durch schwach glühende Röhren geleitet, so setzt sich in denselben Kohle ab, es destillirt ein dickflüssiger, braunschwarzer Körper über, und es entwickelt sich ein Gas, welches aus Grubengas und ölbildendem Gas besteht.

IV. *Notiz über die wahrscheinliche Nichtexistenz des oxalsauren Kali-Natron;* *von C. Rammelsberg.*

Dass ein Doppelsalz der Oxalsäure von Kali und Natron existire, scheinen die Chemiker im Allgemeinen anzunehmen, obwohl dafür kein anderer Beweis vorliegt, als eine Angabe von Wenzel, dass Kleesalz, mit Natron neutralisirt, luftbeständige, alaunähnliche, verwitternde und in Wasser leicht lösliche Krystalle gebe.

Sättigt man eine kochende Auflösung von Kleesalz mit kohlensaurem Natron, so schlägt sich, sobald die Flüssigkeit neutral wird, ein krystallinisch-pulveriges Salz nieder, während die Mutterlauge beim Verdampfen nur noch eine geringe Menge Salz von ähnlichem Ansehen giebt. War die Kleesalzauflösung minder concentrirt und heiß, so erfolgt keine Salzabscheidung, und erst beim Verdunsten erhält man ein deutliches krystallinisches Product.

Das Resultat ist indessen keine Doppelverbindung, sondern wasserfreies neutrales oxalsaures Natron, ein Salz, welches Bérard und Graham untersucht haben.

a) 2,637 des lufttrocknen Salzes verloren bei 150° nichts am Gewicht, bei 200° nur $0,011 = 0,42$ Proc. Sie gaben geglüht 2,095 eines halbgeschmolzenen etwas Kohle

enthaltenden Carbonats oder 79,51 Proc. (Graham erhielt aus neutralem oxalsaurem Natron durch Glühen 79,01 Proc.) Durch Behandlung mit Schwefelsäure erhielt man 2,774 schwefelsaures Alkali, welches wiederum 4,546 schwefelsauren Baryt lieferte, worin 1,56155 Schwefelsäure enthalten sind. Als schwefelsaures Natron betrachtet, hätten 1,5578 Schwefelsäure, d. h. fast genau die gefundene Menge, erhalten werden sollen. Die Menge der Basis im Salze ergibt sich nach diesen Versuchen = 46,12 Proc.

b) 1,815 Grm. wurden geglüht, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, gaben 1,575 Chlormetall, aus welchem 0,07 Kaliumplatinchlorid, = 0,01351 Kali = 0,021 Chlorkalium erhalten wurden, so daß 1,554 Chlornatrium = 0,8273496 Natron übrig bleiben.

c) 1,595, in Wasser gelöst und mit Chlorcalcium gefällt, gaben nach schwachem Glühen des Niederschlags 1,186 kohlen-sauren Kalk = 0,85131 Oxalsäure.

Hiernach enthält das Salz:

	a.	b.	c.
Oxalsäure			53,38
Natron	46,12	55,48	
Kali		0,74	

während Na C enthält:

Oxalsäure	1 At. = 450,83 = 53,56
Natron	1 At. = 390,90 = 46,44
	<hr/> 841,73. 100.

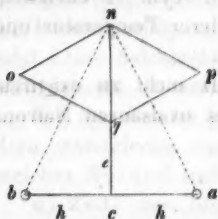
Die Krystalle des Salzes sind äußerst klein, und scheinen Prismen mit gerader Endfläche zu seyn. 1 Theil löst sich in 36,4 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur und in 24,6 Th. kochenden Wassers auf.

Es scheint hiernach ein Doppelsalz nicht zu existiren, woran wohl die Schwerlöslichkeit des oxalsauren Natrons Schuld ist.

V. Ueber den Magnetismus elektrischer Spiralen
von verschiedenem Durchmesser;
von Prof. Dr. v. Feilitzsch in Greifswald.

Es war mir gelungen ¹⁾, eine einfache Methode zu ermitteln, nach welcher die Stärke galvanischer Ströme mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden konnte. Diese Methode bestand darin, den durch eine elektrische Spirale gewonnenen Magnetismus mit dem eines Stabmagneten zu vergleichen, und zwar so, daß Spirale oder Magnet längs einer senkrecht auf dem magnetischen Meridian stehenden Scale verschoben wurden, bis eine zwischen ihnen befindliche Declinationsnadel von beiden gleich und entgegengesetzt agitirt, wieder in den magnetischen Meridian einspielte.

Die dort angeführten bestätigenden Versuchsreihen waren nur mit Spiralen von derselben Weite der Windungen angestellt worden. Für den Fall aber, daß man beabsichtigt, die Stärke elektrischer Ströme mit Spiralen von verschiedener Weite zu messen und zu vergleichen, würde es nöthig werden, die (Bd. LXXVIII, S. 29) gegebene Formel in angemessener Weise zu erweitern. Doch auch abgesehen von diesem speciellen Motive, möchte eine allgemeinere Betrachtung der Wirkung einer von einem elektrischen Strome durchflossenen Spirale auf eine bewegliche Magnetsnadel von Interesse seyn.



Nehmen wir an, es befinde sich in dem Punkte *n* (der nebenstehenden Figur) ein nordmagnetisches Theilchen, und es stehe senkrecht auf der Ebene der Figur eine kreisförmige Strombahn so, daß *a* und *b* die diametral gegenüberliegenden

Durchschnitte derselben mit der Ebene der Figur darstel-

1) Pogg. Ann. Bd. 78, S. 21.

len, und dafs in a der Strom aufwärts, in b hingegen abwärts fliesse; sey c der Mittelpunkt dieses Kreises, werde sein Halbmesser mit h bezeichnet und befinde sich das nordmagnetische Theilchen in der Axe des Kreises in einer Entfernung $nc = e$ vom Mittelpunkt desselben. Eine Linie no und eine andere np , senkrecht auf die Verbindungslinien von n mit a und b gezogen, würden die Richtung der Abstofsung angeben, welche das nordmagnetische Theilchen n durch die Stromelemente a und b erfährt. Bezeichnen wir die Gröfse der Abstofsung für die Einheit der Entfernung mit i , so wird, da die Wirkung eines Stromelementes auf ein magnetisches Theilchen im umgekehrt quadratischen Verhältnifs der Entfernung beider von einander steht ¹⁾, die Gröfse der Abstofsung no und np auszudrücken seyn durch:

$$no = \frac{i}{na^2}.$$

Das Theilchen n würde, von beiden Kräften zugleich angeregt, der Resultante $nq = m$ folgen. Diese Gröfse ist, wegen der Aehnlichkeit der Dreiecke nqp und ban auszudrücken durch

$$m = \frac{2hno}{an} = \frac{2hi}{an^2}$$

oder wegen $an = \sqrt{e^2 + h^2}$ durch

$$m = \frac{2hi}{(e^2 + h^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Da nun jede zwei diametral gegenüberliegenden Elemente der kreisförmigen Strombahn auf ein in der Axe derselben liegendes nordmagnetisches Theilchen in gleicher Weise wirken, als die Punkte a und b , so wird das Maafs dM' der Wirkung des ganzen Kreises sich aus dieser Gleichung ergeben, wenn dieselbe mit dem halben Umfange πh des Kreises multiplicirt wird; es ist sonach

$$dM' = \frac{2\pi h^2 i}{(e^2 + h^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

1) Vgl. u. a. Hansteen in Gilb. Ann. Bd. 70, S. 175 u. G. G. Schmidt in Gilb. Ann. Bd. 71, S. 387.

Sind endlich mehr kreisförmige Strombahnen in verschiedener Entfernung e von dem Theilchen n um dieselbe Axe nc und mit gleichbleibender Weite gewunden, so ergibt sich die Gesamtwirkung aller Windungen aus einer Multiplication des rechten Theiles der Gleichung mit dem Differential der Entfernung $-de$), und nach nochmaliger Integration. Wird der rechte Theil der Gleichung nach Potenzen von e entwickelt und die Integration vollzogen, so ergibt sich

$$M' = \pi h^2 i \left\{ \frac{1}{e^3} - \frac{3}{4} \frac{h^2}{e^4} + \frac{15}{24} \frac{h^4}{e^6} - \dots \right\}.$$

Befindet sich an der Stelle n außer dem nordmagnetischen Theilchen ein süd magnetisches, oder ein so kleiner Magnetstab, daß seine Länge gegen die übrigen Dimensionen vernachlässigt werden kann, und ist derselbe nur um den Punkt n drehbar; so wird dessen Südpol nach entgegengesetzter Richtung abgelenkt als der Nordpol, es verdoppelt sich sonach die Wirkung der Spirale auf denselben, und obige Formel geht über in

$$M'' = 2\pi h^2 i \left\{ \frac{1}{e^3} - \frac{3}{4} \frac{h^2}{e^4} + \dots \right\}.$$

Dieses Integral muß zwischen den Gränzen $e=r-a$ und $e=r+a$ genommen werden, wenn $2a$ die Länge der Spirale ist, und r die Entfernung des beweglichen Magneten von der Mitte der Länge der Spirale, so daß zwischen diesen Gränzen die Gleichung folgende Gestalt annimmt:

$$M = 2\pi h^2 i \left[\left\{ \frac{1}{(r-a)^3} - \frac{1}{(r+a)^3} \right\} - \frac{3}{4} h^2 \left\{ \frac{1}{(r-a)^4} - \frac{1}{(r+a)^4} \right\} + \dots \right]. \quad (I.)$$

Der linke Theil der oben citirten Formel, welcher aus einer von der eben entwickelten gänzlich heterogenen Anschauung gewonnen war, lautet

$$J \left\{ \frac{1}{(r-a)^3} - \frac{1}{(r+a)^3} \right\} \quad (II.)$$

- 1) und zwar mit $-de$, weil die Intensität abnimmt, wenn die Entfernung der Windungen von dem Magnet zunimmt.

und J ist die Intensität des durch eine elektrische Spirale auf eine bewegliche Magnethadel wirkenden Magnetismus. Aus dem Vergleich dieser beiden Werthe geht hervor, daß mit Vernachlässigung der höhern Potenzen von $(r \dots)$ in der ersten Formel, was für ein ziemlich großes r gerechtfertigt ist,

$$2J = 2\pi h^2 i \quad (\text{III.})$$

ist. Die Wirkung einer elektrischen Spirale von einer Lage von Windungen auf eine in der Richtung ihrer Axe außerhalb derselben befindliche bewegliche Magnethadel, ist sonach gleich der Wirkung einer längs der Spirale, parallel ihrer Axe verlaufenden Reihe von Stromelementen, multiplicirt mit dem Querschnitt der Spirale. Ferner geht daraus hervor, daß bei Anwendung von gleich langen, aber verschieden weiten Spiralen der bei gleicher Stromstärke nach außen wirkende Magnetismus sich verhält wie der Querschnitt oder das Quadrat des Halbmessers der Spiralewindungen.

Um die Richtigkeit dieser Behauptungen zu bestätigen, stellte ich folgende Versuche an: Ich umlegte acht Papprollen von gleicher 102 Millimeter betragender Länge mit je 57 Windungen Kupferdraht, der mit Seide umspunnen war. Die Windungen lagen alle neben- nicht übereinander. Der Halbmesser der Spiralen betrug, so genau die Messungen geschehen konnten, die in der folgenden Tabelle unter h angegebenen Werthe. Mit jeder dieser Spiralen wurde nach dem früher (Bd. LXXVIII. S. 21 ff.) angegebenen Verfahren ein und derselbe Strom gemessen. Die Mitte der zu prüfenden Spirale befand sich 400^{mm} vom Nullpunkte der Scale entfernt, und der galvanische Strom wurde durch eine Grove'sche Kette gewonnen. Um Reductionen wegen des verschiedenen Leitungswiderstandes zu vermeiden, wurden stets die übrigen sieben Spiralen in die Kette eingeschaltet, jedoch in solcher Entfernung von dem Meßapparat, daß sie keine wahrnehmbare Ablenkung auf die Magnethadel ausüben konnten. Die Resultate der Beobachtung und der Berechnung sind in folgender Tabelle zusammengestellt. In derselben bezeichnen die

unter N befindlichen Zahlen die Nummern der Spiralen; die zweite Reihe enthält die Halbmesser der Windungen h in Millimetern; in der dritten ist die Entfernung ϱ der Mitte des messenden Magnetstabes in Millimetern verzeichnet, in der vierten die nach der citirten Formel berechnete Intensität J' des in der Spirale freiwerdenden Magnetismus (die des Stabmagneten $= 1$ gesetzt), und die fünfte Reihe enthält den Quotienten aus J' und h^2 .

$N.$	$h.$	$\varrho.$	$J'.$	$2\pi i = J' : h^2.$
1	48,5	368,87	1,135	0,000482
2	43,5	397,73	0,902	476
3	38,0	426,10	0,731	506
4	34,0	464,37	0,563	486
5	30,2	507,50	0,430	471
6	26,0	560,23	0,318	471
7	22,3	625,27	0,228	459
8	18,5	699,97	0,162	475

Die Uebereinstimmung der Zahlen in der letzten Reihe, namentlich in Betracht der unsicheren Messungen an Papprollen, verbürgt die oben ausgesprochene Behauptung

dafs bei Anwendung gleich langer aber verschieden weiter Spiralen der bei gleicher Stromstärke nach aussen wirkende Magnetismus sich verhält wie das Quadrat des Halbmessers der Spiralwindungen.

Greifswald, den 4. April 1850.

VI. *Galvanische Mittheilungen;*

von F. C. Henrici.

I.

Bekanntlich zeigt die Kupfer-Wismuthkette in verdünnten Säuren die Anomalie, dafs der anfangs normale elek-

trische Strom nach kurzer Zeit in den entgegengesetzten sich umsetzt, welcher denn freilich nur eine geringe Stärke besitzt. Schon früher habe ich bemerkt, daß diese Anomalie vom Kupfer herrührt, und spätere Versuche, welche mit sehr verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure angestellt wurden, haben mir gezeigt, daß die Ursache derselben eine Bekleidung des Kupfers mit Wasserstoff ist, welche nur aus einer durch das Kupfer veranlaßten geringen Wasserzersetzung entspringen kann. Zur Bestätigung dieser Aussage führe ich Folgendes an:

1. Mit Kupfer, welches sich an der Luft mit einer schwachen Oxydhaut überzogen hat, erfolgt die Stromumkehrung beträchtlich langsamer als mit gesäubertem Kupfer, ohne Zweifel erst dann, wann die Oxydhaut durch Auflösung entfernt ist.

2. Eine Reinigung des Kupfers nach erfolgter Stromumkehrung bewirkt Herstellung der normalen Stromrichtung auf kurze Zeit.

3. Dasselbe erfolgt, nicht nur wenn beide Metalle auf kurze Zeit aus der Flüssigkeit gehoben und darauf (bei fortdauernder Verbindung mit dem Galvanometer) wieder in sie eingesenkt werden, sondern auch wenn dieses bloß mit dem Kupfer geschieht, nicht aber wenn es nur mit Wismuth vorgenommen wird.

4. Eine anomale Stromrichtung tritt sofort bei der Schließung der Kette ein, wenn zuvor beide Metalle oder auch nur das Kupfer allein eine Zeitlang in der Flüssigkeit gestanden haben.

5. Wenn zwei mit dem Galvanometer verbundene reine Kupferdrähte nicht zu rasch nach einander in die Flüssigkeit eingesenkt werden, so zeigt sich ein elektrischer Strom, welcher stets von dem zuerst eingesenkten Draht in die Flüssigkeit übergeht. Wird der eine Draht zuvor in Terpentinöl getaucht und dann gleichzeitig mit dem andern in die Flüssigkeit gesenkt, so erfolgt ebenfalls ein von dem letztern in die Flüssigkeit übergehender Strom.

6. Am unmittelbarsten gab sich die Wasserzersetzung

durch Kupfer zu erkennen, als ich auf den Boden der einen von zwei durch poröse Scheidewände getrennten Zellen (aus Glasröhren mit Markpfropfen gebildet) einige Kupferspänen legte und einen Platindraht so darüber anbrachte, daß sein unteres Ende sich nahe über denselben befand, während ein anderer homogener Platindraht in die andere Zelle eingesetzt wurde; als dann nach Verlauf einiger Zeit beide Drähte mit dem Galvanometer verbunden wurden, zeigte die Bewegung der Nadel einen von dem über den Kupferspänen befindlichen Draht in die Flüssigkeit übergehenden (aus der negativen Erregung derselben durch freigeswordenen Wasserstoff entsprungenen) Strom an. Nach Verlauf von 24 Stunden und länger erfolgten Ausweichungen von mehren Graden. Eine Verwechslung der Drähte kehrte deren elektrisches Verhalten um; immer blieb die Stromrichtung in Beziehung auf die Zellen dieselbe.

Sämmtliche so eben angegebenen Versuche wurden sowohl mit käuflichem als mit galvanisch reducirtem Kupfer ausgeführt, und beide zeigten dabei keine andere Verschiedenheit, als daß das letztere eine merklich schwächere Wasserstoffentwicklung als das erstere bewirkte und überhaupt dem Angriff der verdünnten Säure länger widerstand. Ob die merklichere Wasserzersetzung beim käuflichen Kupfer eine Folge kleiner lokaler galvanischer Actionen an demselben sey oder von eingesprengten unsichtbaren Eisentheilchen herrühre, lasse ich dahin gestellt seyn. Das Kupfer besitzt demnach unzweifelhaft in verdünnten Säuren ein schwaches Wasserzersetzungsvermögen, welches auf angeführte Weise erkannt werden kann.

Das Verhalten des käuflichen Wismuths ist folgendes. Zwei wohlgereinigte Stängelchen desselben zeigten in den genannten Flüssigkeiten anfangs auch eine (durch ungleichzeitiges Einsenken zu erkennende) negative Erregung; aber es bildete sich an denselben innerhalb der Flüssigkeit bald ein schwärzlicher Ueberzug (von Kupferoxyd, Schwefelwismuth?) und damit verwandelte sich ihr elektrisches Verhalten in das entgegengesetzte, ohne Zweifel veranlaßt durch

eine elektrische Action zwischen dem Metall und dem Ueberzug. An chemisch reinem Wismuth habe ich mit Platin-drähten nur schwache Spuren einer Wasserzersetzung in verdünnter Schwefelsäure wahrnehmen können. Gleichwohl zeigten zwei Stängelchen desselben, bei ungleichzeitigem Einsenken, dauernd eine negative Erregung durch die Flüssigkeit, ebenso bei abwechselndem Ausheben und Einsenken, und sie bekleideten sich dabei allmählig mit einem weißlichen Oxydüberzuge.

Das reine Wismuth verhält sich dauernd *positiv* gegen das käufliche; umgekehrt verhält sich das reinste Kupfer (das galvanisch reducirte) dauernd *negativ* gegen das käufliche. Dessen ungeachtet erfolgt auch bei der Anwendung reinen Wismuths und galvanisch reducirten Kupfers in verdünnten Säuren eine Stromumkehrung, nur langsamer als mit käuflichem Wismuth und Kupfer.

Zur Vervollständigung des Vorigen diene die Beobachtung, dass in Flüssigkeiten, welche auf beide Metalle nicht merklich wirken, die in Rede stehende Anomalie der Kupfer-Wismuthkette überhaupt nicht stattfindet; in einer Lösung von kohlensaurem Natron z. B. erfolgt eine Stromumkehrung nicht. Auch tritt sie bei verdünnten Säuren schwieriger oder gar nicht ein, so bald darin Kupfer sich aufzulösen anfängt, welches sich leicht am Wismuth ausscheidet.

II.

Vor längerer Zeit hatte ich die Beobachtung gemacht, dass die in einer offenen galvanischen Kette am positiven Metalle stattfindende selbständige chemische Action unter geeigneten Umständen durch die Schließung der Kette, d. h. durch die hinzutretende Wirkung des Contacts der heterogenen Metalle, nicht nur überwogen, sondern sogar völlig unterdrückt wird¹⁾. Um den allgemeinen Einfluss des Metallcontacts auf die selbständige chemische Action in den galvanischen Ketten noch auf andere Weise vor Augen zu

1) Ann. Bd. 58, S. 381.

legen, habe ich später einige Versuche angestellt, bei welchen eine Messung der durch Zink für sich und in Verbindung mit verschiedenen Metallen bewirkten Wasserzersetzung vorgenommen wurde. Zu dem Zwecke wurde die Tubulirung einer Glasglocke mit einem Kork verschlossen, durch diesen wurden die zu untersuchenden Metalle als hinreichend starke Drähte hindurchgeführt und darauf die Glocke, zweckmäfsig aufgestellt, mit schwefelsaurem Wasser gefüllt. Ueber dem Zinkdraht befand sich eine leicht verstellbare in willkürliche gleiche Raumtheile getheilte Gasmefsröhre und die Drähte konnten an ihren unten vorragenden Enden leicht mit einander verbunden werden. Die Säure wurde immer so schwach genommen, dafs nur eine sehr mäfsige Gasentwicklung stattfand, wodurch nicht nur die Beobachtung sicher, sondern auch die Wasserzersetzung hinreichend regelmäfsig wurde. Mit dem Zink wurden nach einander Drähte von Zinn, Kupfer und Platin combinirt. Die Ergebnisse waren folgende:

Gas in 10 Minuten bei				
Die Kette.	Zink-Zinn.	Zink-Kupfer.	Zink-Platin.	Zink-Platin ¹⁾ .
offen	17	18	19 $\frac{1}{2}$	28
geschlossen	15 $\frac{1}{2}$	15	17	25
offen	16	16 $\frac{1}{2}$	19	28 $\frac{1}{2}$
geschlossen	14	14	17	26
offen	15	17	17	29
geschlossen	14	13 $\frac{1}{2}$	15 $\frac{1}{2}$	27
offen		16 $\frac{1}{2}$		29
geschlossen		13		26 $\frac{3}{4}$.

Aus diesen Zahlen geht die Einwirkung des Metallcontacts auf die Wasserstoffentwicklung am Zink unzweideutig hervor. Sie ist dieser d. h. der selbständigen chemischen Action am Zink entgegengesetzt, in sofern diese immer durch jene vermindert oder *gestört* wird²⁾. Freilich kann

1) Etwas stärkere Säure.

1) Es findet sich aber nur die Entwicklung des Wasserstoffs gestört, weil derselbe theilweise mit dem galvanischen Sauerstoff verbunden wird; die chemische Auflösung des Zinks erleidet durch die galvanische Action keine Störung.

die chemische Action so versärkt werden, daß die Wirkung des *einfachen* Metallcontacts gegen sie verschwindet; aber umgekehrt kann, wie ich gezeigt habe, jene auch so gemäßiget werden, daß eben sie durch die Wirkung des Metallcontacts ganz unterdrückt wird, wenn nur die Oberfläche des positiven Metalls in der Flüssigkeit zugleich hinreichend, verkleinert wird.

Es könnte auffallen, daß die durch die Kettenschließung bewirkte Störung der chemischen Action in der Zink-Kupferkette etwas beträchtlicher als in der Zink-Platinkette erscheint. Die Ursache davon liegt offenbar in der überwiegenden Polarisation des Platins; in der That fand auch am Kupferdraht eine bemerkbare größere Gasentwicklung als am Platindraht statt, woraus auf eine größere Stromstärke in der Zink-Kupferkette zu schließen ist. Der Stromstärke muß aber die Störung der chemischen Action proportional seyn.

VII. *Ueber das Ausströmen der Reibungselektricität aus gebogenen Drähten oder: elektrische Büschel; von Dr. Julius Löwe.*

Schon Faraday gab eine Beschreibung der Büschel, welche er aus einem 0,3 Zoll dicken Metallstab gezogen hat, der oben mit einer Kugel endete und auf den mit positiver Elektricität geladenen Conductor der Maschine gesetzt war. Sehr glänzend zeigte sich mir diese Erscheinung bei gebogenen Drähten. Befestigte ich einen Kupferdraht, dessen beide Enden *a* und *b* durch ein Stückchen Wachs verbunden waren, auf den Conductor der Maschine, während derselbe mit $+$ E. geladen wurde, so schoß nach einigen Umdrehungen unter einem knisternden Geräusch ein solcher matt beleuchteter Büschel aus dem Drahte empor. Derselbe saß nicht unmittelbar auf dem Drahte sondern seine Basis bildete ein ganz kleiner Kegel, an dessen

Spitze *c* sich die einzelnen Zweige zu beiden Seiten in die Breite zogen.

Fig. 18. Taf. III. wird über diese Erscheinung ungefähr eine Anschauung geben. Ich erhielt diese Büschel sogar oft noch etwa doppelt so groß wie sie in der Zeichnung dargestellt sind, doch dazu war erforderlich, daß die Maschine sehr gut im Gange, besonders die isolirenden Füße gehörig getrocknet und erwärmt wurden. War die Maschine längere Zeit in Thätigkeit, so verschwanden diese Lichterscheinungen und an ihrer Stelle zeigte sich nur ein phosphorescirender, leuchtender Punkt, was Faraday sehr treffend mit dem Phänomen des Glimmens bezeichnet. Sobald ich mit einem Harzkuchen oder einem Holzstückchen, oder mit der flachen Hand in der Entfernung von einem Zoll über die Länge des Drahtes hinfuhr, so gelang es mir alsbald wieder einen Lichtbüschel herauszulocken. Doch auch hierin bemerkte ich oft einige Modificationen; statt des Büschels zeigte sich ungeachtet dieser erwähnten Manipulationen nur am Drahte jenes charakteristische Glimmen, ein Gleiches aber auch an dem dem Metalle genäherten Körper.

Sehr deutlich beobachtete ich dieses an meiner Hand, an deren Fingerspitzen solche leuchtende Punkte zum Vorschein kamen, die alle die Größe eines Stecknadelknopfes hatten; bog ich dieselben zurück und brachte somit die flachen inneren Theile der Hand zum Vorschein, so zeigten sich dieselben an den einzelnen Gelenken. Eine gegenseitige Bindung der elektrischen Gegensätze mag vielleicht der Grund des Nichtausströmens seyn, denn alsbald fand die Erscheinung des Lichtbüschels wieder statt, wenn ich die Hand abwechselnd entfernte, oder noch schneller, wenn ich einen Funken aus dem Drahte überschlagen liefs. Dabei zeigte sich bei dem Glimmen, wie schon Faraday bemerkt, ein deutlicher, fühlbarer Luftstrom, den ich jedoch bei den unmittelbaren Entladungen nicht geschwächt fand. Verzweigungen der einzelnen Strahlen in Nebenäste konnte ich nicht deutlich unterscheiden, dagegen zeigte der Haupt-

stamm, welcher sich senkrecht von der Spitze des Kegels erhob, an seinem aufsitzenden Ende eine spiralförmige Windung, von dem die freien Lichtstreifen abwechselnd ausliefen. Der auffallende Geruch nach Ozon, auf den schon Schönbein beim Ausströmen aus Spitzen aufmerksam macht, zeigte sich auch bei diesen Entladungen sehr bemerkbar.

Nicht nur *einen* Büschel zog ich aus dem gebogenen Drahte, sondern deren zu gleicher Zeit oft 3 bis 4, wenn ich mit der Hand in einer gewissen Entfernung parallel mit der Biegung des Drahtes über letzteren hinfuhr; bei spiralförmig gewundenen Drähten durchkreuzten sich häufig solche aufschiefsende Büschel.

Noch viel schöner trat die Erscheinung auf, wenn ich mit einem Cylinder aus Pappe, der mit Stanniol überzogen, in dem inneren vom Drahte eingeschlossenen Raum hin und her fuhr, so dafs der Cylinder, so viel wie möglich, von allen Seiten des Drahtes gleichweit abstand, was man erreicht, wenn man den Metallstreifen mehr kreisförmig, als elliptisch biegt. Auf diese Weise schossen von allen Seiten des Drahtes diese Büschel gegen den Cylinder, so dafs deren oft 3 bis 4 sich gegen ihn entluden, öfters auch ein knisternder Funken übersprang, wenn ich dem Drahte zu nahe kam, so, dafs die Erscheinung in dem dunklen Zimmer wie ein Feuerregen aussah. Zwar waren die Büschel nicht so grofs als ich sie erhielt, wenn ich nur einen aus dem Drahte zog.

Die mangelhafte Einrichtung der mir bei diesen Versuchen zu Gebote stehenden Maschine, gestattete es mir nicht, Beobachtungen über das Verhalten der negativen Elektrizität in dieser Beziehung anzustellen, da sie allein nur die positive E. im isolirten Zustande lieferte. Ungeachtet ihrer so kleinen Dimension, so wie der E. von so schwacher Spannung, welche sie giebt, ist es mir dennoch gelungen, diese Lichtbüschel in ihrer ganzen Pracht zu beobachten. Die Drähte, die ich dazu anwendete, hatten die Länge von 1 Fufs; aus Kupfer, Messing und Eisen be-

stehend, zeigten sie alle das Phänomen in gleicher Größe und Stärke; ebenso hatte ihr verschiedener Durchmesser keinen Einfluss. Drähte von mehr wie 1 Linie Dicke bis zu den feinsten Klavirdrähten verhielten sich alle gleich, höchstens dass bei letzteren die einzelnen Zweige etwas schmaler waren, allein ihre Ausdehnung in die Länge und Breite blieb dieselbe. Dabei beschränkte sich das Glimmen bei ihnen nicht immer auf einen Punkt; sondern ein phosphorescirender Lichtstreifen von veränderlicher Länge ergoss sich über den Draht und folgte allen Bewegungen des leitenden oder nichtleitenden genäherten Körpers.

VIII. Ueber Gassäulen; von G. Osann.

Aus einer Reihe von Versuchen, welche in dem sechsten Hefte meiner Beiträge zur Chemie und Physik enthalten sind, will ich folgende bemerkenswerthe Notiz mittheilen.

Bei den mannigfaltigen Versuchen, welche ich über diesen Gegenstand angestellt habe, ist es mir nicht entgangen, dass Gassäulen mit hydroelektrisch ausgeschiedenen Gasen eine grössere Wirkung ausüben als solche, welche mit chemisch dargestellten Gasen angefüllt sind. Bei einer Untersuchung über diese Frage, deren Einzelheiten am angegebenen Orte nachzulesen sind, bin ich auf eine That- sache gekommen, welche neu und wichtig ist, sowohl in Beziehung auf das Wesen der Gassäulen als der Polarisation der Ketten.

Ich bemerke zuvörderst, dass ich zu diesen Versuchen zwei Gaselemente von folgender Einrichtung anwendete. Es wurden Glasröhren von 6" Länge und 8" im Durchmesser genommen und passende Stöpsel hierzu ausgesucht. Diese wurden halbart und in einer geschmolzenen Mischung von gleichen Theilen Wachs und Colophonium unter den

Re-

Recipienten der Luftpumpe gebracht. Alsdann wurden Platinstreifen von 2" Breite und 4½" Länge genommen und der Länge nach so zusammengebogen, daß sie eine Rinne bildeten. Hierauf wurde in diese Rinne angefeuchteter Platinsalmiak mit einem Pinsel ungefähr zu $\frac{2}{3}$ der Länge derselben getragen und nachdem dieser getrocknet war, mit dünnem Platindraht spiralförmig umwickelt und der Salmiak durch Hitze zersetzt. Das Ende der Platinstreifen, welches frei von Platinsalmiak geblieben war, wurde zwischen die beiden Hälften der Stöpsel gebracht, jedoch so, daß noch von dem Platinstreifen über den Stöpsel hinausragte. Ueber den hervorragenden Platinstreifen wurde eine kleine Glasröhre geschoben und mit Kitt befestigt. Diese Hülse von Glas diente dazu Quecksilber aufzunehmen und hatte den Zweck, die Platinstreifen in leitende Verbindung zu setzen. Um dem Platinschwamm mehr Festigkeit zu geben wurde Platinchloridlösung in die Glasröhre gegossen und diese durch den Strom so zersetzt, daß sich metallisches Platin an der Oberfläche der Platinstreifen niederschlagen mußte.

Um die Wirkungen zu vergleichen, bediente ich mich einer Vorrichtung, welcher ich den Namen Jodgalvanometer gegeben habe und welche im Wesentlichen darin besteht, daß mittelst eines beweglichen Tischchens verschiedene Elektrolyte gegen zwei vertical befestigte Platindrähte gehoben und damit in Berührung gebracht werden, welche als Elektroden verschiedener Elektromotore dienen. Hinsichtlich der Wirkung fand ich folgende Gradation, mit der geringsten angefangen: 1) Jodkaliumstärke. Ein kleiner Elektromotor, bestehend aus einem Platintiegel, bedeckt mit einer Pappscheibe, durch dessen Mitte ein amalgamirtes Zinkstängelchen gesteckt ist, und gefüllt mit destillirtem Wasser, bringt, leitend verbunden mit dem Jodgalvanometer, sogleich eine Zersetzung des Jodkaliums hervor. 2) Derselbe Elektromotor, gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure, zusammengesetzt aus 200 R. Th. Wasser und 10 R. Th. Schwefelsäure, zersetzt käufliche Salzsäure. Es wird hiervon in ein Uhrschildchen gethan und dieß auf dem

beweglichen Tischchen gegen die Platindrähte gehoben. 3) Dieser Elektromotor, gefüllt mit der angegebenen verdünnten Schwefelsäure, ist jedoch nicht im Stande diese Säure zu zersetzen, wenn sie als Elektrolyt zwischen die Platinelektroden gebracht wird. Die Zersetzung dieser Säure würde also den stärksten Strom unter den angegebenen Fällen verlangen.

Um nun die Thatsache darzuthun, daß Gaselemente, gefüllt mit hydroelektrisch ausgeschiedenen Gasen, stärker wirken als mit chemisch dargestellten, will ich nachfolgenden Versuch mittheilen.

1. Es wurden die beiden Gaselemente gefüllt mit verdünnter Schwefelsäure, (1 Gewichtstheil Schwefelsäure auf 6 Gewichtstheile Wasser) und unter dieser Flüssigkeit umgekehrt. In das eine wurden nun 33 Centim. gereinigtes Wasserstoffgas gebracht, in das andere 16,5 Centim. gereinigtes Sauerstoffgas. Als jetzt die Elemente leitend mit dem Jodgalvanometer verbunden wurden und die Kette mit Salzsäure geschlossen wurde, fand keine Zersetzung derselben statt. Wurde hingegen Jodkaliumkleister damit in Berührung gebracht, so fand nach 8 bis 10 Minuten eine Reaction statt.

2. Beide Elemente wurden jetzt wieder mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt und mit einer kleinen Grove'schen Säule in Verbindung gebracht. Es wurden in dem einen 30 Centim. Wasserstoffgas in dem anderen die entsprechende Menge Sauerstoffgas entwickelt. Als jetzt die beiden Elemente durch Salzsäure mit dem Jodgalvanometer verbunden wurden, fand, in Folge einer Zersetzung der Säure, eine Entwicklung von Wasserstoffgas an der negativen Elektrode statt, welche schon mit bloßem Auge wahrgenommen werden konnte. — Die entschieden stärkere Wirkung dieser Elemente war demnach außer Zweifel gesetzt.

3. Es wurden von Neuem unter denselben Umständen wie in 2. die Elemente hydroelektrisch mit den Gasen gefüllt und zwar ebenfalls mit 30 Centim. Wasserstoffgas

und 13,5 Centim. Sauerstoffgas (1,5 Centim. ist von der Sperrungsflüssigkeit, verdünnter Schwefelsäure, verschluckt worden). Es fand wie früher eine Zersetzung der Salzsäure statt. Wurde der Strom durch Hinwegnahme eines Leitungsdrahtes unterbrochen und durch Schließung nach einiger Zeit wieder hergestellt, so trat wieder Zersetzung der Salzsäure ein. Wurden hingegen die beiden Platinstreifen der Gaselemente mit einem guten Leiter verbunden, indem ein Kupferdraht in die beiden Quecksilbernäpfchen gesteckt wurde, so war, auch wenn die leitende Verbindung nur ganz kurze Zeit gedauert hatte, nach der Unterbrechung und Schließung der Kette mit dem Jodgalvanometer, keine Zersetzung der Salzsäure wahrzunehmen. Die Schließung der beiden Gaselemente hatte so kurze Zeit gedauert, daß keine Veränderung der Gasvolumina beobachtet wurde. Gleichwohl hätte doch eine dem Auge nicht merkbare stattgefunden haben können und es wäre möglich, daß gerade die Gränze überschritten worden wäre, unter welcher die Gasvolumina nicht hinreichend sind, einen Strom von solcher Stärke hervorzubringen um Salzsäure zu zersetzen. Es wurden daher in zwei anderen Gaselementen 8 Centim. Wasserstoffgas und die entsprechende Menge Sauerstoffgas hydroelektrisch ausgeschieden. Auch diese Kette war kräftig genug, um Salzsäure zu zersetzen. Sie hatte aber sogleich diese Eigenschaft verloren, als sie durch Kupferdraht für einen Augenblick geschlossen worden war.

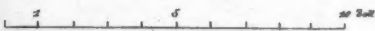
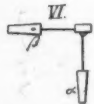
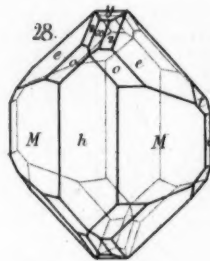
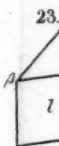
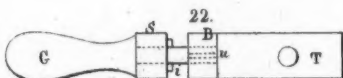
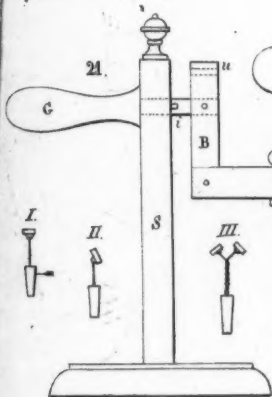
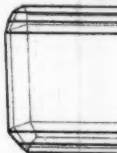
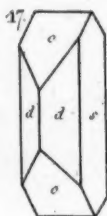
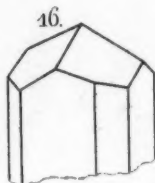
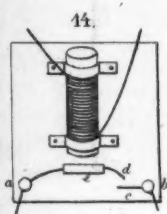
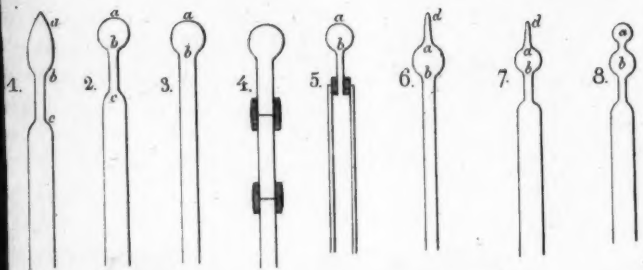
4. Ich habe diesen Versuch noch auf folgende Weise abgeändert. Es wurden mittelst einer kleinen Grove'schen Säule in den mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gaselementen Wasserstoffgas und die entsprechende Menge Sauerstoffgas entwickelt, dieß Mal 36 Centim. Wasserstoffgas. Als die beiden Elemente mit dem Jodgalvanometer verbunden wurden, fand sogleich eine Zersetzung der Salzsäure statt. Die beiden Elemente wurden nun leitend durch einen Kupferdraht verbunden. Nachdem die Verbindung wieder unterbrochen worden war, fand keine Zersetzung

der Salzsäure mehr statt. Jetzt wurden die beiden Elemente von Neuem mit der kleinern Säule verbunden und nur ungefähr 1 Centm. Wasserstoffgas entwickelt. Als nun die Elemente wieder mit dem Jodgalvanometer verbunden wurden, fand sogleich Zersetzung der Salzsäure statt.

Ich glaube nicht zu irren, wenn ich annehme, daß wir es hier mit einem rein elektrischen Phänome zu thun haben und zwar erkläre ich mir dasselbe folgendermaßen. Indem der elektrische Strom der Säule durch die Platinstreifen in die Flüssigkeit geführt wird, wird diese zersetzt, aber es bleibt zugleich ein Theil der Elektricität in den Platinstreifen zurück. Werden nun diese durch das Jodgalvanometer mit Salzsäure in Verbindung gebracht, so leistet diese den beiden Elektricitäten in den Platinstreifen einen geringeren Leitungswiderstand, als die verdünnte Schwefelsäure zwischen den Platinstreifen, welche schwieriger zu zersetzen ist. Die Elektricitäten der Platinstreifen entladen sich daher durch die Salzsäure und zersetzen diese.

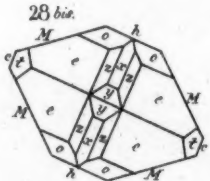
Würzburg, d. 12. April 1850.

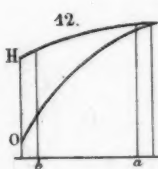
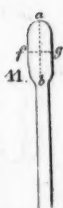




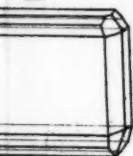
Grainand co.

N. F. Fig. 21 u. 22.





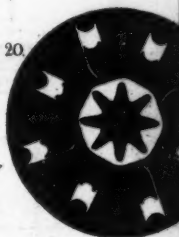
18.



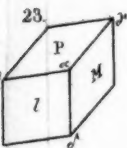
19.



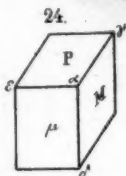
20.



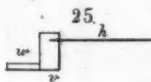
23.



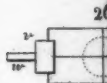
24.



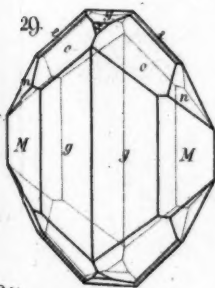
25.



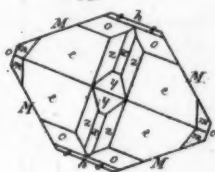
26.



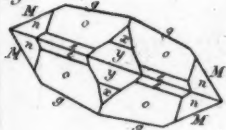
29.



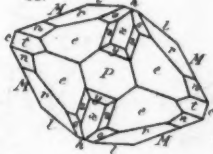
30.



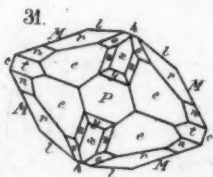
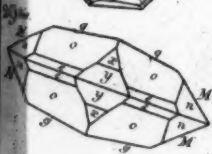
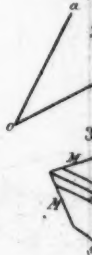
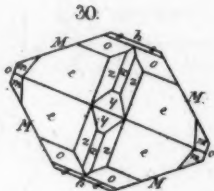
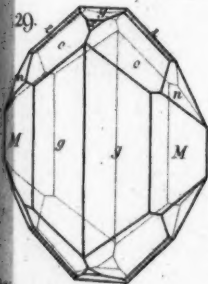
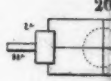
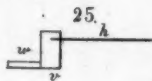
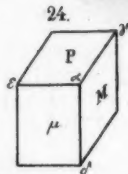
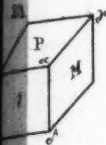
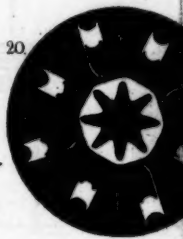
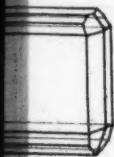
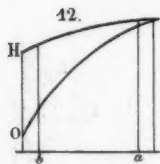
29 bis.



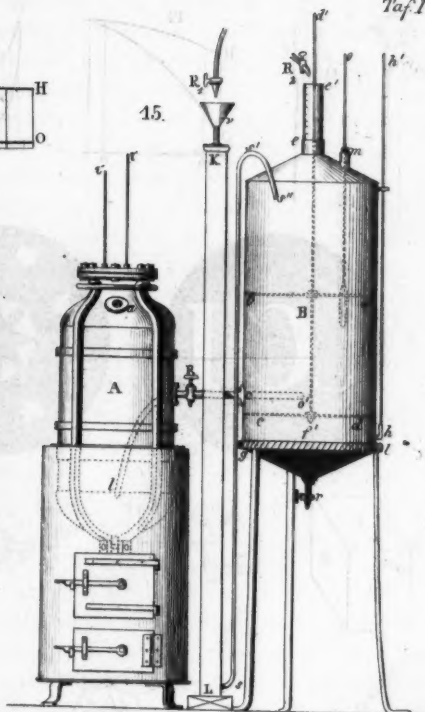
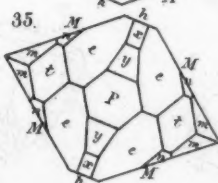
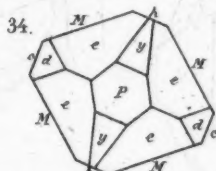
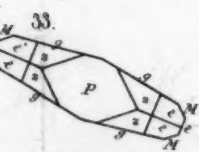
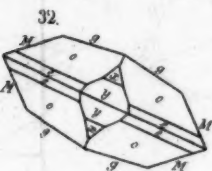
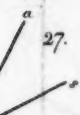
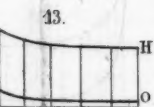
31.

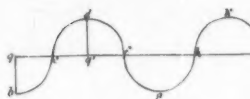


33.



Am





Guinecord *sc.*

